



**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA**

**Escola Superior Agrária**

**Curso de Mestrado em Engenharia Alimentar**



**Degradação química do azeite virgem, azeite e óleo de girassol  
durante o processo de fritura de batatas**

Joana Rita Honorato Pombo

**BEJA**

**2015**



**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA**

**Escola Superior Agrária**

**Curso de Mestrado em Engenharia Alimentar**

**Degradação química do azeite virgem, azeite e óleo de girassol  
durante o processo de fritura de batatas**

Relatório de projeto de dissertação de mestrado apresentada na Escola Superior Agrária  
do Instituto Politécnico de Beja

Elaborado por:

Joana Rita Honorato Pombo

Orientador por:

Eng<sup>a</sup>. Isabel Maria Pereira Caldas Baer

**BEJA**

**2015**





## **AGRADECIMENTOS**

A concretização desta tese de mestrado só foi possível graças ao apoio e ajuda prestada, direta ou indiretamente, de várias pessoas às quais eu gostaria de expressar o meu sincero agradecimento, em particular:

À professora Eng.<sup>a</sup> Isabel Baer, por todos os conhecimentos que me transmitiu, pela disponibilidade demonstrada desde o primeiro momento, por nunca me ter deixado desistir nos momentos difíceis e por toda a simpatia com que sempre me tratou;

Ao professor Doutor Nuno Bartolomeu, pela disponibilidade em ajudar no tratamento estatístico dos dados e no esclarecimento de dúvidas que iam surgindo;

À professora Doutora Silvina Ferro Palma, pelas sugestões iniciais que foram importantes para que toda a parte experimental fosse concluída com sucesso;

A todos os Docentes do Mestrado de Engenharia Alimentar e Engenheiros da área, que nunca negaram um pedido de esclarecimento e disponibilizaram alguns equipamentos para realizar as minhas análises;

A todos os técnicos e auxiliares que me acompanharam nesta etapa, com palavras de apoio e ajuda imprescindível na execução das minhas tarefas;

À Fernanda Fragoso e à Maria Diogo, por toda a amizade que depositaram em mim, por todo o incentivo constante quer profissional como pessoalmente, por serem o meu refúgio nas horas más e a minha companhia nas horas boas;

Aos meus colegas do laboratório, com quem partilhei as minhas dificuldades na elaboração desta tese;

Ao Bruno Nunes, por toda a paciência, apoio, incentivo, ajuda e partilha de conhecimentos, pois sem tudo isto, esta tese não se realizaria;

A todos os colaboradores da empresa AC Condomínios, por toda a compreensão e flexibilidade que demonstraram para que eu completasse este grau académico;

À Sílvia Borges e à sua família, por todo o carinho, apoio e companhia que me fizeram ao longo destes últimos tempos, fazendo com que eu nunca desistisse e nunca me sentisse sozinha;

A toda a minha família e amigos, que sempre estiveram comigo e acreditaram até ao fim que iria conseguir;

Aos meus pais, as pessoas mais importantes da minha vida, a quem eu dedico esta vitória, agradeço todo o apoio e esforço que sempre fizeram e fazem para que eu consiga alcançar os meus objetivos.

## RESUMO

Entender as mudanças e as alterações que os óleos vegetais, incluindo o azeite, sofrem durante o aquecimento, pode ajudar a otimizar os processos de fritura e, conseqüentemente, garantir produtos de melhor qualidade nutricional.

Neste âmbito, foram realizados quinze ciclos de fritura de 10 min. cada, num total de 2h30min., de batatas em palito para avaliar a evolução da degradação a duas temperaturas de aquecimento diferentes (170 e 190°C) de amostras de azeite virgem extra, azeite (mistura de azeite refinado com azeite virgem não lampante) e óleo de girassol.

Foram avaliados diversos parâmetros físico-químicos nas diferentes amostras recolhidas: percentagem de acidez, índice de peróxidos, absorvências no UV (232 e 270 nm), teor de pigmentos (clorofilas e carotenóides), cor, teor de compostos fenólicos totais, viscosidade, percentagem de compostos polares e capacidade antioxidante pelos métodos ORAC e TEAC.

Simultaneamente realizaram-se análises às batatas antes e depois das frituras. Nestas amostras os parâmetros analisados foram: cor, percentagem de humidade, percentagem de gordura e textura.

Conclui-se, que o azeite virgem extra foi a amostra que revelou ser mais resistente à degradação sendo, assim, nas condições do ensaio, a gordura mais indicada para a fritura de batatas utilizadas, produzindo menor teor de compostos prejudiciais à saúde, resultantes principalmente da reação de oxidação.

Também em relação às batatas, o azeite virgem extra foi a gordura mais adequada pois estas apresentaram uma menor percentagem de gordura e uma textura mais agradável.

**Palavras-chave:** Azeite virgem, óleos vegetais, fritura, degradação química, temperatura.

## ABSTRACT

Understanding the changes that vegetable oils, including olive oil, suffer during heating can help optimize frying processes and therefore ensure the attainment of products with better nutritional quality.

In this context, fifteen cook cycles were made 10 min. each, for a total of 2h30min, with potato wedges to assess the evolution of degradation, at two different heating temperatures (170 and 190 ° C) in virgin olive oil, olive oil (a refined olive oil mixture with non *lampante* virgin olive oil) and sunflower oil.

Several physical and chemical parameters were evaluated on the different collected samples: percentage of acidity, peroxide value, UV absorbance (232 and 270 nm), pigments (chlorophylls and carotenoids), color, total phenolic compounds, viscosity, polar compounds and antioxidant capacity by methods ORAC and TEAC.

Simultaneously analyzes were performed with potatoes before and after fried. In the chips samples, the parameters analyzed were color, moisture content, percentage of fat and texture.

It can be concluded, from this study, that the extra virgin olive oil was, compared to olive oil and sunflower oil, more resistant to frying at the used temperatures, becoming less degraded, producing a smaller percentage of health harmful compounds. The chips absorbed also less fat and presented a more pleasant texture when fried with extra virgin olive oil.

**Keywords:** virgin olive oil, vegetable oils, frying, chemical degradation, temperature.

## ÍNDICE

CAPITULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO II -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 -Composição química do azeite virgem, azeite e óleos vegetais.....	5
2.1.1 -Azeite Virgem .....	5
2.1.2- Azeite .....	7
2.1.3. - Óleo vegetal.....	8
2.2. - Processamento tecnológico do azeite virgem, azeite e óleos vegetais.....	9
2.2.1. – Refinação do azeite e óleos vegetais .....	11
2.3. - Benefícios e inconvenientes do consumo de lípidos (gorduras) na alimentação .....	12
2.4. A FRITURA DOS ALIMENTOS .....	14
2.4.1. - Degradação físico-química e sensorial do azeite e óleos vegetais durante a fritura .....	17
2.4.2.- Alterações físico-químicas e sensoriais dos alimentos durante a fritura.....	26
2.4.3- A fritura e a saúde .....	29
CAPITULO III - PARTE EXPERIMENTAL .....	33
3.1. – MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
3.1.1. – PERCENTAGEM DE ACIDEZ.....	35
3.1.2. - ÍNDICE DE PERÓXIDOS.....	35
3.1.3. - ÍNDICES ESPECTROFOTOMÉTRICOS (K232 e K270) .....	36
3.1.4. - PIGMENTOS .....	36
3.1.5. - COR.....	37
3.1.6. - COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS.....	38
3.1.7. – VISCOSIDADE.....	39
3.1.8. - COMPOSTOS POLARES .....	40
3.1.9. – CAPACIDADE ANTIOXIDANTE (ORAC E TEAC).....	40
3.1.10 – HUMIDADE .....	44
3.1.11. – GORDURA .....	45

3.1.12. – TEXTURA .....	46
3.2. – Tratamento estatístico dos resultados.....	46
3.2.1.- Análise descritiva e análise de variância .....	46
CAPITULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1. - Resultados obtidos para o azeite virgem, azeite e óleo de girassol.....	48
4.1.1- Estatística descritiva e análise de variância .....	48
4.1.2.- Comparação dos resultados obtidos, em cada análise, através de gráficos. ....	58
4.2.- Resultados obtidos nas amostras de batatas fritas .....	79
CAPITULO V - CONCLUSÕES.....	85
CAPITULO VI – BIBLIOGRAFIA.....	87

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1- Pirâmide da dieta mediterrânica .....	2
Figura 2- Iniciação, propagação e terminação da fase de oxidação térmica do óleo. ....	19
Figura 3- Formação de polímeros acíclicos a partir do ácido oleico durante a fritura. ....	22
Figura 4- Componentes dos compostos polares totais. ....	24
Figura 5- Degradação do óleo durante a fritura e consequências sobre o alimento.....	26
Figura 6- Concentrações de aldeído tóxico por litro de óleo quando aquecido a 180°C. .....	31
Figura 7- Curva padrão para determinação da capacidade antioxidante pelo método ORAC.....	42
Figura 8- Curva padrão para determinação da capacidade antioxidante pelo método TEAC. ....	43
Figura 9- Comparação da percentagem de acidez das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em percentagem.....	59
Figura 10- Comparação do índice de peróxidos das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em meq O <sub>2</sub> /kg. ....	60
Figura 11- Comparação do K <sub>232</sub> das três gorduras, nas diferentes temperaturas. ....	62
Figura 12- Comparação do k <sub>270</sub> das três gorduras, nas diferentes temperaturas. ....	63
Figura 13- Comparação das clorofilas das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mg/Kg.....	64

Figura 14- Comparação dos carotenóides das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mg/Kg. ....	65
Figura 15- Comparação da luminosidade das três gorduras, nas diferentes temperaturas. ....	66
Figura 16- Comparação do parâmetro a* da cor das três gorduras, nas diferentes temperaturas. ....	67
Figura 17- Comparação do parâmetro b* da cor das três gorduras, nas diferentes temperaturas. ....	68
Figura 18- Comparação dos compostos fenólicos totais das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mg/Kg. ....	69
Figura 19- Comparação da viscosidade das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em Pa.s. ....	70
Figura 20- Comparação dos compostos polares das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em percentagem. ....	72
Figura 21- Comparação da atividade antioxidante (ORAC) das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mmol TE/L. ....	73
Figura 22- Comparação da atividade antioxidante (TEAC) das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mmol TE/L. ....	74
Figura 23- Distribuição dos atributos no plano. ....	78
Figura 24- Projeção das amostras nas diferentes temperaturas ao longo das frituras no plano principal. ....	78
Figura 25- Gráfico comparativo da força necessária para perfurar a batata crua com a frita em AVE e OG. ....	84

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1- Principais tipos de gorduras e óleos utilizados na fritura. ....	15
Tabela 2- Alterações que ocorrem durante a fritura e os respetivos compostos resultantes. ....	18
Tabela 3- Caraterização química: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de azeite virgem analisadas. ....	49
Tabela 4- Caraterização química: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de azeite analisadas. ....	53

Tabela 5- Caraterização química: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de óleo de girasol analisadas .....	56
Tabela 6- Valores próprios e extração dos componentes principais .....	76
Tabela 7- Coeficiente de correlação entre os atributos (variáveis iniciais) e os dois primeiros componentes principais.....	77
Tabela 8- Análise da gordura e humidade: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas (crua e fritas em azeite virgem). ....	80
Tabela 9- Análise da gordura e humidade: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas (crua e fritas em azeite). ....	81
Tabela 10- Análise da gordura e humidade: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas (crua e fritas em óleo de girassol). ....	81
Tabela 11- Análise da cor: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas.....	82
Tabela 12- Caracterização da textura: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas.....	83



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

mg = miligrama

Kg = quilograma

cm = centímetro

g = gramas

nm = nanómetros

meq = miliequivalentes

ml = mililitros

L = litros

μl = microlitros

°C = graus Celsius

min. = minutos

h = horas

K<sub>232</sub> – Índice espectrofotométrico, medido na região do ultra-violeta a 232 nm

K<sub>270</sub> – Índice espectrofotométrico, medido na região do ultra-violeta a 270 nm

IP – Índice de Peróxidos

LVA – Laboratório de vinho e Azeite

LCP – Laboratório de carne e pescado



# CAPITULO I - INTRODUÇÃO

A necessidade de alterar os hábitos alimentares urge com o estilo de vida que a população tem vindo a adotar e com o aumento da obesidade infantil.

Para todos os estilos de vida é importante que a população adquira bons hábitos para uma alimentação saudável associada à prática de exercício físico. Estes bons hábitos são parte integrante da dieta mediterrânica.

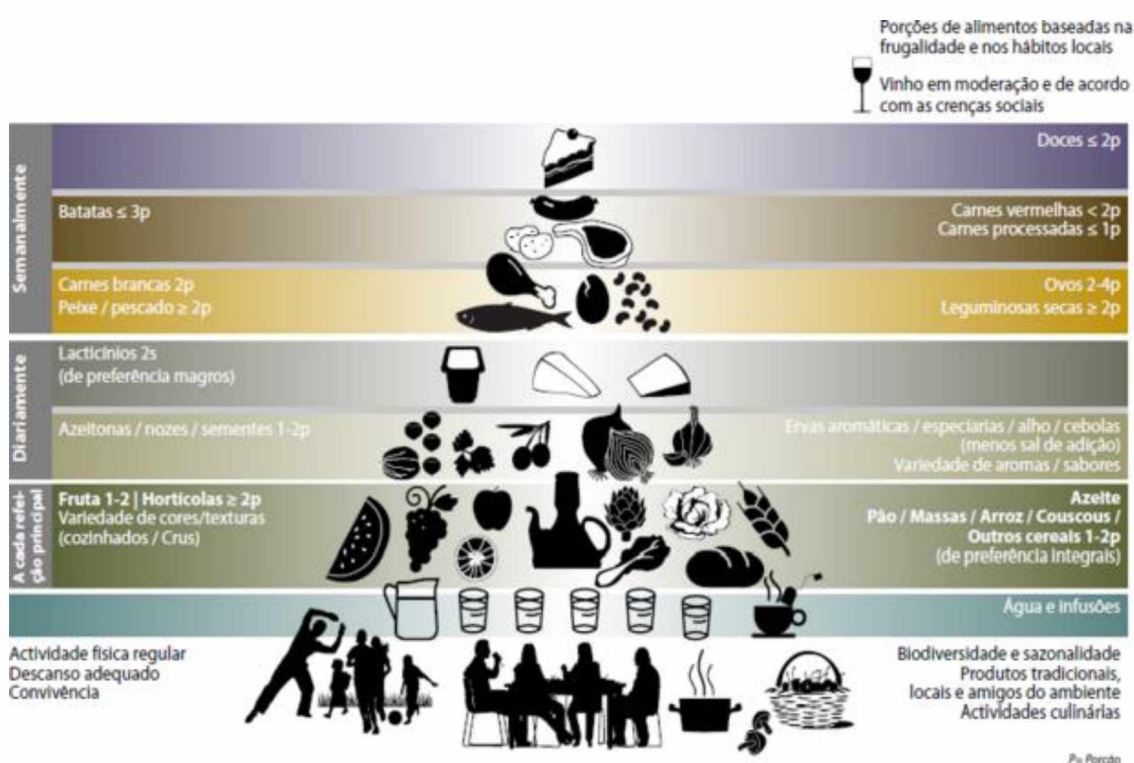
A antiga palavra grega *diaita*, da qual deriva dieta, significa estilo de vida equilibrado, e traduz exatamente o que a dieta mediterrânica é. Muito mais do que um regime nutricional, a dieta mediterrânica traduz um estilo de vida, e não apenas um padrão alimentar, que combina ingredientes da agricultura de países da região mediterrânica, receitas e formas de cozinhar as próprias, refeições partilhadas, celebrações e tradições, que, juntamente com o exercício físico moderado, completam um estilo de vida que a ciência moderna nos convida a adotar em benefício da nossa saúde, tornando-a um excelente modelo de vida saudável (Apd, 2015).

O conceito da dieta mediterrânica foi elaborado por Ancel Keys que, em 1986, publicou o resultado da sua investigação no “Seven Countries Study”. Demonstrou que havia uma estreita relação entre o consumo de gorduras e a incidência da doença coronária que era tanto mais frequente quanto mais elevado fosse o consumo de gordura. A exceção verificou-se apenas nos povos da bacia do Mediterrâneo, que apesar de terem um elevado consumo de gordura sofriam de relativamente poucos enfartes do miocárdio. Esta exceção, segundo Keys, devia-se ao tipo de gordura consumida que no Mediterrâneo era sobretudo azeite virgem (gordura insaturada) (Gonçalves, 2014).

Tal noção foi aprofundada e estudou-se o tipo de gordura ingerida na dieta. Além da relação entre ácidos gordos saturados e insaturados, verificou-se que certos ácidos gordos polinsaturados não são sintetizados pelo organismo humano apesar de serem essenciais para a saúde; pertencem a duas grandes famílias: os ácidos gordos ómega 3 e os ácidos gordos ómega 6. Desde a sua origem, a dieta mediterrânica devido à sua riqueza em peixes, sementes, frutos secos e azeite virgem tem um aporte equilibrado em ómega 3 e ómega 6, o que é benéfico para a saúde (Gonçalves, 2014).

Na sua constituição a dieta mediterrânica é pobre em gorduras saturadas (inferior ou igual a 7-8% de energia), com a percentagem total de gordura a variar entre 25 e 35%, dependendo da região (Gonçalves,2014).

A pirâmide da dieta mediterrânica (figura 1), contabiliza elementos quantitativos e qualitativos para a seleção dos alimentos. Relativamente aos alimentos, na base encontram-se os alimentos que deve sustentar a alimentação e, nos níveis superiores, os alimentos que devem ser consumidos em quantidades moderadas. Indica também a composição e número de porções de refeições principais e reflete, no seu *design*, os elementos sociais e culturais característicos do estilo de vida do Mediterrâneo.



**Figura 1- Pirâmide da dieta mediterrânica**

Fonte: <http://www.plataformacontraaobesidade.dgs.pt/>

Entre as características e os produtos básicos da dieta mediterrânica encontrasse o azeite, eixo fundamental em torno do qual se elaboram a maior parte dos pratos do regime mediterrânico, e que se utiliza tanto para cozinhar como para ser consumido cru, formas em que melhor se pode apreciar o seu aroma e sabor e, ainda, aproveitar os benefícios de todos os seus componentes naturais (Gallo, 2015).

Assim, com a “descoberta” e expansão da dieta mediterrânica, assistiu-se a uma procura crescente daquela que é a sua principal fonte de gordura – o azeite virgem – porque a

adoção da dieta mediterrânica e do estilo de vida que lhe está associado significam utilizar o azeite em substituição de outras gorduras, nomeadamente as gorduras saturadas e as hidrogenadas, e não para além destas ou juntamente com estas (Fernandes M. O., 2010).

Relativamente ao consumo de azeite em Portugal, de acordo com o Conselho Oleícola Internacional, verifica-se uma nítida recuperação comparativamente ao início da década de 90, em que o consumo *per capita* se situava em 3,3 kg, atingindo em 2013 um valor próximo dos 7,1 kg *per capita*. Este aumento de consumo não será seguramente alheio à “redescoberta” do azeite virgem como produto natural, saudável e com inúmeros benefícios para a saúde.

Os lipídios desempenham um papel importante no que respeita à qualidade de certos produtos alimentares, particularmente em relação às propriedades organoléticas que os tornam desejáveis (e.g. flavor, cor, textura). Por outro lado, conferem valor nutricional aos alimentos, constituindo uma fonte de energia metabólica, de ácidos gordos essenciais (e.g. ácidos linoleico, linolénico e araquidónico) e de vitaminas lipossolúveis (e.g. A, D, E e K) (Borges *et al.*, 1999).

Entender as mudanças e as alterações que os óleos vegetais, incluindo o azeite, sofrem durante o aquecimento, pode ajudar a otimizar os processos de fritura e, conseqüentemente, garantir produtos de melhor qualidade nutricional (Del Ré *et al.*, 2006).

Com uma grande importância a nível industrial, restauração e em casa das pessoas, o uso de azeite e óleos vegetais nas frituras tem sido alvo de inúmeros estudos.

O consumo de óleos vegetais no mundo tem aumentado nas últimas décadas. Isso deve-se, em grande parte, ao incremento dos *fast-foods*, que utilizam na grande maioria das preparações as frituras. O alimento frito tem-se tornado muito popular, apesar de guias alimentares recomendarem a redução do nível de lipídios na dieta e informarem acerca da formação de compostos tóxicos quando sujeitos às altas temperaturas de fritura (Del Ré *et al.*, 2003).

Nos últimos tempos, as cadeias de *fast-food* têm vindo a introduzir alimentos saudáveis nos seus menus; incentivá-los a utilizar azeite virgem para fritar as batatas seria mais uma grande “inovação” para os clientes de todas as idades.

Assim, com o objetivo de verificar as recomendações da dieta mediterrânea que sugerem a substituição dos óleos vegetais pelo azeite virgem na confecção dos alimentos, alegando os seus benefícios para a saúde, analisa-se, neste ensaio, a degradação de diferentes gorduras vegetais: azeite virgem extra, azeite e óleo de girassol durante a fritura de batatas ao longo do tempo (15 frituras de 10 minutos cada) e a diferentes temperaturas (170 e 190°C) através da recolha periódica de amostras e análise de vários parâmetros químicos, nomeadamente: percentagem de acidez, índice de peróxidos, índices espectrofotométricos a 232 e 270 nm, teor de compostos fenólicos totais, teor de pigmentos clorofilinos e carotenóides, cor, viscosidade, percentagem de compostos polares e testes de capacidade antioxidante (ORAC e TEAC). Analisam-se simultaneamente alguns parâmetros nas batatas para verificar as alterações provocadas pela utilização de diferentes gorduras e temperaturas nas suas características físico-químicas: percentagem de gordura, percentagem de humidade, cor e textura.

## **CAPITULO II -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 -Composição química do azeite virgem, azeite e óleos vegetais**

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem vegetal ou animal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e os ácidos gordos. À temperatura ambiente (20°C), os triacilgliceróis, possuem uma consistência líquida ou sólida. Quando estão sob forma sólida denominam-se de gorduras e quando estão sob forma líquida denominam-se óleos. (de acordo com Faria, 2002, citado por Jorge *et al.*, 2005).

Os lípidos podem ser maioritariamente saturados, de origem animal, ou maioritariamente insaturados os de origem vegetal. Os insaturados, de acordo com o tipo de ácidos gordos que os constituem, podem ainda subdividir-se em monoinsaturados e polinsaturados.

São boas fontes de lípidos polinsaturados: óleos vegetais, frutos oleaginosos, cereais integrais, sementes, gordura de peixe, óleo de fígado de peixe (Candeias *et al.*, 2005).

O azeite virgem é definitivamente o maior fornecedor alimentar de ácidos gordos monoinsaturados, tem uma composição equilibrada em ácidos gordos polinsaturados e saturados, devendo por isso ser sempre preferido em relação às outras gorduras, tanto para cozinhar como para temperar; outros alimentos como o óleo de amendoim, os frutos oleaginosos (ex.: amêndoas, nozes, amendoim e avelã) e o abacate fornecem também quantidades significativas de ácidos gordos monoinsaturados (Candeias *et al.*, 2005).

#### **2.1.1 -Azeite Virgem**

O azeite virgem, um componente importante na dieta dos povos mediterrânicos, é obtido pela extração mecânica do fruto da oliveira *Olea europae L.* que pertence a uma família que compreende cerca de 400 espécies (Firestone, 2005).

Segundo os dados da campanha 2013/2014 do Conselho Oleícola Internacional (COI), os principais produtores são assim, igualmente, os principais consumidores. A União Europeia é responsável por 77% da produção mundial, a Tunísia por 11,96%, a Síria por 9,72%, Marrocos por 7,1% e a Argélia por 3,74%. E dentro da comunidade, Espanha representa 34,53% da produção mundial e é, claramente, o principal produtor, seguindo-

se Itália com 21,67%, a Grécia com 14,57%, Portugal, que representa atualmente 5,83% da população mundial e a França que representa 0,4% da mesma produção.

Fisicamente, o azeite virgem apresenta-se como um líquido fluído, de cheiro e sabor característicos e agradáveis, de cor amarelo-ouro mais ou menos esverdeada. A partir de 16°C começa a solidificar e a 0°C apresenta-se como uma massa esbranquiçada, granulosa e sebácea (Gouveia, 1995).

A composição química do azeite virgem difere da composição da maioria dos óleos vegetais. É muito rico em ácido oleico (55-83%), possui diversos componentes de elevado interesse nutricional, como provitamina A, na forma de  $\beta$ -carotenos, compostos com atividade de vitamina E, como  $\alpha$ -tocoferol e compostos fenólicos com ação antioxidante (Coll, *et al.*, 1999 citado por Freire D., 2002).

A composição química do azeite virgem pode dividir-se em duas frações, sendo elas a fração saponificável ou maioritária e insaponificável ou minoritária (Gouveia *et al.*, 1996).

A fração saponificável (insolúvel na água) permite a formação de sabões, sais de sódio e/ou potássio em meio alcalino, e constitui a maior parte ou seja, entre 97 e 99% do peso total do azeite; é constituída essencialmente por triacilgliceróis, uma pequena fração de di e mono gliceróis e ácidos gordos livres, responsáveis pela acidez do azeite.

Segundo Costa (1982), além dos componentes maioritários, ácidos gordos e glicéridos, que constituem a fração saponificável, outros componentes há que, apesar de existirem em muito menos quantidade, também pertencem àquela fração. É o caso dos fosfatídeos (ou fosfolípidos) e dos pigmentos clorofilinos.

A fração insaponificável (solúvel na água) é composta por um conjunto variado de compostos, nomeadamente os álcoois alifáticos, ceras, hidrocarbonetos, pigmentos, compostos fenólicos, fitosteróis e tocoferóis, que garantem diversas funções como a estabilidade do azeite e as características organoléticas (Gouveia *et al.*, 1996; Sanchez *et al.*, 2001).

Os teores relativos e/ou absolutos destes compostos variam segundo a variedade, o estado de maturação das azeitonas e as condições edafo-climáticas da região onde se implanta o olival (Tous & Romero, 1994).



O azeite virgem, pelas suas características organoléticas únicas e por ser um óleo monoinsaturado rico em antioxidantes naturais, o que leva a que possua uma elevada estabilidade oxidativa, teve, em tempos antigos, variadas utilizações na saúde, beleza e alimentação, tendo sido muito utilizado na fritura de alimentos em detrimento de outros óleos e gorduras (Casal *et al.*, 2010).

De acordo com a legislação vigente (Regulamento (UE) n.º. 1348/2013 do Conselho de 16 de Dezembro de 2013, anexo I), o azeite virgem classifica-se nos seguintes tipos:

- a) Azeite Virgem Extra- azeite virgem com gosto perfeitamente irrepreensível com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,8 g por 100 g.
- b) Azeite Virgem: Azeite virgem com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 2 g por 100 g.
- c) Azeite Virgem lampante: azeite que necessita de refinação para ser comestível, com acidez, expressa em ácido oleico, superior a 2%.

### **2.1.2- Azeite**

De acordo com o Regulamento (UE) n.º. 1348/2013, o Azeite é obtido por loteamento de azeite refinado e de azeite virgem, com exclusão do azeite lampante, com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 1 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

Esta gordura não pode apresentar valores de índice de peróxidos superiores a 15 meq O<sub>2</sub>/kg e 1% de acidez, como já foi referido anteriormente. Para não induzir o consumidor em erro, nos rótulos das embalagens deve estar sempre referido como “Azeite” (obtido através da mistura de azeite refinado com azeite virgem “não lampante”) (Coop,2015).

Devido à utilização de azeitonas atacadas de pragas, doenças, ou danos mecânicos, o azeite delas extraído necessita de ser purificado artificialmente pela refinação, a fim de lhe retirar a acidez excessiva através da neutralização química ou neutralização física, por destilação, se a percentagem de acidez for muito elevada. Retirar a cor escura por descoloração, retirar as impurezas e os defeitos organoléticos por volatilização dos compostos aromáticos.

Porque o azeite após a refinação, fica sem sabor, sem cheiro e sem cor, adiciona-se-lhe algum azeite virgem para lhe conferir sabor, aroma e cor.

### 2.1.3. - Óleo vegetal

Um óleo vegetal é uma gordura vegetal líquida à temperatura de 20 °C, obtido geralmente de sementes oleaginosas. Existem óleos extraídos de uma só espécie de sementes ou o denominado óleo alimentar, mistura de dois ou mais óleos, refinados isoladamente ou em conjunto, à exceção do azeite. A mistura de diferentes tipos de óleos permite obter um produto final com características particulares, resultante da combinação das características específicas de cada um dos óleos incorporados na mistura. (Decreto-Lei n° 106/2005).

Contudo, a composição dos óleos vegetais difere com o tipo de semente, a cultivar, as condições climáticas a que foi sujeita durante o processo produtivo, o tipo de solo e as condições de armazenamento e transporte (Allen *et al*, 1994; Chakrabarty, 2003; Gustone, 2004 *citados por* Henriques, 2011).

De acordo com o Dec-lei n.º 106/2005, de 29 de Junho, a percentagem de acidez para gorduras e óleos refinados tem um valor máximo de 0,6 KOH/g e o índice de peróxidos não pode ultrapassar os 10 meqO<sub>2</sub>/kg.

O óleo de girassol é obtido das sementes de *Helianthus annuus L.*, ricas em óleo com uma percentagem que varia entre 20 e 40% (Freire D. , 2002).

De acordo com os dados da FAO, em 2012, os maiores produtores de óleo de girassol a nível mundial são a Ucrânia (26%) e a Rússia (24%). Nesse ano, Portugal registou uma produção de 99 200 toneladas de óleo de girassol, o que corresponde a uma percentagem de 0,7% da produção mundial. Segundo os mesmos registos, a produção deste óleo tem vindo a aumentar ao longo dos anos no nosso país.

O óleo de girassol é essencialmente constituído por triacilgliceróis (98 - 99 %) e uma pequena fração de fosfolípidos, tocoferóis, esteróis e ceras (fração insaponificável). Possui um elevado teor em ácidos gordos insaturados (cerca de 83 %), maioritariamente polinsaturados, o que o torna mais suscetível à oxidação. A sua composição inclui essencialmente ácido linoleico (aprox. 68%), ácido oleico (aprox. 21%) e cerca de 11% em ácidos gordos saturados (Sunflwersa, 2015). Dois fatores que favorecem este óleo em termos de qualidade nutricional são o facto de proporcionar um ácido gordo essencial (ácido linoleico) e possuir, simultaneamente, uma baixa quantidade de ácido palmítico

que se pensa aumentar o colesterol LDL no sangue (Grompone, 2005, *citado por* Machado, 2011).

Este óleo possui como constituinte maioritário da sua fração tocoferólica a forma  $\alpha$ -tocoferol, ao contrário da maioria dos óleos vegetais que têm a forma  $\gamma$ -tocoferol. O  $\alpha$ -tocoferol presente no óleo de girassol apresenta, a temperaturas elevadas, menor atividade antioxidante do que o  $\gamma$ -tocoferol dos óleos em que é mais abundante, mas, por outro lado, o óleo de girassol apresenta maior atividade em vitamina E do que os óleos onde predomina a forma  $\gamma$ -tocoferol (Grompone, 2005, *citado por* Machado, 2011).

## **2.2. - Processamento tecnológico do azeite virgem, azeite e óleos vegetais**

De acordo com a legislação vigente (Regulamento de Execução (CE) nº 1348/2013 do Conselho de 16 de Dezembro), o azeite pode ser classificado da seguinte forma:

**Azeites Virgens:** Azeites obtidos a partir do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros processos físicos, em condições que não alterem o azeite e que não tenham sofrido outros tratamentos além da lavagem, da decantação, da centrifugação e da filtração, com exclusão dos azeites obtidos com solventes, com adjuvantes de ação química ou bioquímica ou por processos de reesterificação e qualquer mistura com óleos de outra natureza.

O azeite é obtido a partir de processos que não induzem alterações da sua composição, este é rico em ácido oleico e em outros compostos com características benéficas para a saúde como por exemplo, vitamina E, fitosteróis, carotenóides e compostos fenólicos (Gallo, 2015).

Tal como refere Barranco et al. (2001) *citado por* Freitas (2013), para se iniciar o processo de extração do azeite primeiro ocorrem as chamadas operações preliminares exteriores, tais como: a colheita da azeitona, a separação, a limpeza e o seu transporte para o lagar. Posteriormente ocorrem as operações preliminares interiores, que são: a receção e descarga da azeitona, o controlo e classificação da mesma, seguido de limpeza, lavagem e pesagem.

Na receção e descarga da azeitona, os frutos são limpos de folhas e outros materiais leves e faz-se a lavagem. Depois os lotes de azeitonas são pesados e armazenados em tegões aéreos de acordo com a cultivar e/ou estado de maturação, até à entrada nos moinhos de martelos para ser efetuada a moenda.

Na fase da moenda, inicia-se o processo de separação do azeite dos tecidos do fruto. O objetivo é romper as células da polpa para que o azeite possa sair dos vácuos, permitindo assim a formação de gotas de maiores dimensões que são, depois, mais facilmente separadas em outras fases.

A massa de azeitona segue para a termobatedeira com o objetivo de as gotas pequenas se aglomerarem para formar uma camada contínua de azeite. A temperatura deve ser mantida abaixo dos 28°C para retardar a deterioração do azeite e evitar a perda dos compostos voláteis. A massa obtida na fase anterior passa pelo decanter, aqui dá-se a separação do azeite dos outros constituintes da azeitona, devido às diferenças de densidade.

Apesar de a separação estar concluída, o azeite passa ainda por uma centrífuga vertical, chamada de limpeza, para separar pequenas partículas sólidas e vestígios de água. Nesta fase adiciona-se água para facilitar a limpeza do azeite. Finalmente o azeite virgem é armazenado em depósitos de inox, até à expedição ou embalamento, podendo ser ou não filtrado antes do embalamento (Velhinho, 2011).

A diferença entre o azeite e outros óleos vegetais comuns está relacionada com o facto de o azeite ser obtido por processos físicos, maioritariamente por meio de processos de pressão a frio ou centrifugação, sem serem submetidos à refinação – azeite virgem - mantendo portanto uma maior quantidade de importantes componentes bioativos das azeitonas. Estes componentes bioativos conferem propriedades ao azeite que o defendem contra a oxidação (Casal *et al.*, 2010).

O processo de produção de óleos vegetais brutos é feito através de sementes de oleaginosas, estas sofrem uma pré-limpeza aquando da receção e são armazenadas em silos. Esta etapa de pré-limpeza permite eliminar sujidades mais grosseiras que possam deteriorar as sementes e influenciar a qualidade do produto final.

Os grãos ou sementes limpas são posteriormente descascadas e acondicionadas por aquecimento a 55-60°C. De seguida são trituradas e laminadas com o intuito de romper as paredes e os tecidos das células, aumentando a área de contato com o óleo. Estas

operações devem ser realizadas rapidamente para evitar a ativação das enzimas, como a lipase e a peroxidase, que podem influenciar negativamente a qualidade do óleo.

As sementes são cozidas com vapor até uma temperatura de cerca de 80-100°C e 20% de humidade para romper e aumentar a permeabilidade das membranas celulares, facilitando a saída do óleo. A viscosidade e a tensão superficial do óleo diminuem, o que permite a aglomeração das gotículas e a sua subsequente extração. O cozimento também inativa as enzimas lipolíticas.

Em muitas indústrias extratoras, o óleo é parcialmente extraído por meio mecânico de pressão com prensas contínuas ou “expellers”, seguido de uma extração com solvente orgânico (hexano). A torta que deixa a prensa é submetida à ação do solvente orgânico, que dissolve o óleo residual da torta, deixando-a praticamente sem óleo. O solvente é recuperado e óleo separado do solvente é misturado ao óleo bruto, que foi retirado na prensa. Essa mistura, dos dois óleos é submetida a uma filtração para eliminar impurezas. A torta ou farelo extraído, contendo menos de 1% de óleo, é submetido a uma moagem e é em seguida armazenado em silos ou ensacado.

Nos processos mais modernos, os flocos são introduzidos diretamente nos extratores e o óleo é extraído diretamente com o solvente orgânico.

A miscela (óleo + hexano) que sai do extrator é usualmente filtrada e transferida para um destilador contínuo, no qual o óleo é separado do solvente por aquecimento sob vácuo, a temperaturas compreendidas entre 70 e 90°C (Velhinho, 2011).

### **2.2.1. – Refinação do azeite e óleos vegetais**

Segundo Moretto & Fett (1998), *citados por* Monteiro (2014), a refinação consiste num conjunto de processos que visam transformar os óleos brutos em óleos comestíveis. Estes processos têm por finalidade a melhoria da aparência, odor e sabor do óleo e azeite virgem lampante, o que ocorre devido à remoção de componentes do óleo bruto.

O produto obtido por pressão e extração das sementes oleaginosas é um óleo bruto, que contém 10 a 15 % de impurezas, principalmente ácidos gordos livres e fosfolípidos, que são posteriormente eliminados através de um processo de refinação. É necessária a eliminação destes compostos, pois podem conferir sabor, cheiro e aparência desagradáveis e diminuir a estabilidade do produto final. A refinação engloba quatro processos principais: desgomagem, consiste num tratamento com água e/ou ácido que

permite remover gomas (fosfatídeos hidratáveis), proteínas, contaminantes metálicos e impurezas; neutralização, que permite remover ácidos gordos livres com o auxílio do hidróxido de sódio (NaOH) com o objetivo de conferir ao óleo a acidez desejada; branqueamento, objetivo de remover o excesso de pigmentos naturalmente presentes, corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídeos, vestígios de metais e produtos de oxidação (compostos primários e secundários da oxidação) e desodorização. O processo de refinação termina com uma filtração suplementar que visa eliminar eventuais partículas que se encontrem em suspensão garantindo-se um produto final límpido, brilhante e cristalino (Freire,2002; Henriques,2011).

De acordo com o Dec. Lei 106/2005 todas as operações devem decorrer a temperaturas que não alterem a gordura ou óleo, utilizando-se, quando necessário, pressão reduzida, e não deverão produzir trocas prejudiciais na estrutura natural dos componentes.

Uma vez que a refinação provoca perda de compostos bioativos e antioxidantes, a concentração destes compostos nos óleos vegetais e no azeite será inferior à existente no azeite virgem (Carapinha, 2012).

### **2.3. - Benefícios e inconvenientes do consumo de lípidos (gorduras) na alimentação**

No contexto de uma alimentação saudável, as gorduras provenientes de diferentes alimentos são essenciais ao bom funcionamento do nosso organismo e, quando consumidas nas proporções recomendadas (não excedendo os 30% do valor energético diário), são bem toleradas e têm diversos efeitos benéficos. Mas, quando consumidas em excesso e desregradamente, os efeitos prejudiciais são muitos e rapidamente se fazem sentir no nosso estado de saúde (Candeias *et al.*,2005).

Os benefícios do azeite virgem para a saúde que decorrem da sua composição são múltiplos e variados, desde as suas propriedades antioxidantes até aos seus efeitos benéficos durante o período de gestação e infância, passando pelos efeitos positivos na prevenção do cancro, da obesidade ou das doenças cardiovasculares cujas causas aparecem tantas vezes associadas (Fernandes M. O., 2010).

Assim alguns dos benefícios do azeite virgem são: Ajudar a reduzir a taxa de colesterol total e aumentar as lipoproteínas de alta densidade ou “ bom colesterol” (HDL) fazendo

diminuir o risco de enfarte; Favorecer o normal crescimento ósseo estimulando o crescimento e a absorção de cálcio; Proteger o sistema digestivo e regular o trânsito intestinal; Prevenir os efeitos nocivos da idade sobre as funções cerebrais e o envelhecimento dos tecidos e órgãos em geral; Incluir uma quantidade considerável de vitaminas, com especial ênfase em vitaminas E e K; Ajudar a prevenir o desenvolvimento de doenças cardiovasculares; Devido às suas propriedades antioxidantes ajuda a prevenir vários tipos de cancro; Diminuir a agregação das plaquetas sanguíneas, reduzindo o risco de trombose (Alves, 2013).

Os óleos vegetais, para além de reforçarem o sabor e a palatibilidade dos alimentos, contribuem para uma nutrição adequada, uma vez que, apresentam na sua composição nutrientes essenciais (ex.: ácidos gordos essenciais e vitamina E) que o organismo não tem capacidade de produzir e que são fundamentais em determinados processos metabólicos, fisiológicos e de manutenção da integridade estrutural e funcional de todas as membranas celulares. Por outro lado, apresentam também fitoesteróis (com reconhecida ação benéfica na redução do colesterol) e antioxidantes naturais (ex.: tocoferóis) (Iqbal *et al*, 2005; Pardaul *et al*, 2011).

Atualmente, a absorção de gordura através do consumo de fritos é considerada um importante ponto crítico a nível nutricional devido à epidemia da obesidade que prevalece nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, onde as refeições ricas em gordura e açúcar são as mais baratas (Ziaifar, 2008).

A relevância da ingestão dos óleos vegetais na dieta humana, primordialmente como recursos alimentares provedores de energia, é indiscutível. Entretanto, o risco do desenvolvimento de doenças crónicas decorrentes de seu consumo inadequado, remete a um controle dos aspetos qualitativos e quantitativos dos óleos utilizados nos processos de fritura (Del Ré & Jorge, 2006).

As desvantagens associadas à fritura são basicamente de dois tipos, estando relacionadas com o modo de confeção em si e com a má utilização dos óleos de fritura. No que se refere ao modo de confeção, a fritura é um processo bastante complexo através do qual os alimentos sofrem alterações a vários níveis. A fase inicial envolve uma desidratação parcial dos alimentos, em que a água da sua composição e os materiais nela solubilizados são retirados do espaço deixado livre pela água, o que depende fundamentalmente da temperatura do óleo e do alimento. Um alimento frito terá necessariamente mais gordura,

e logo maior valor calórico, que um alimento confeccionado de outro modo. E de fato verifica-se que uma costeleta de porco se for frita tem um acréscimo calórico de 22% em comparação com uma costeleta, com o mesmo peso, grelhada. Já o caso da batata é um exemplo muito significativo, pois uma batata frita (palitos) contém cerca de 3,75 vezes mais calorias do que a mesma batata se for cozida (sem pele) e 6 vezes mais se for frita às rodelas (ASAE, 2015).

## **2.4. A FRITURA DOS ALIMENTOS**

A fritura de alimentos tem-se tornado cada vez mais popular, apesar das presentes orientações que recomendam diminuir o nível de gordura na dieta. A principal razão para isto é que a técnica de fritura é rápida e conveniente para a produção de alimentos com propriedades sensoriais únicas de cor, sabor, textura e palatabilidade, altamente apreciadas pelos consumidores (Dobarganes, Márquez-Ruiz, & Velasco, 2000). Com o desenvolvimento tecnológico, as fritadeiras também evoluíram, permitindo o surgimento de novos produtos e novos serviços de restauração (Stier, 2004).

O principal objetivo da fritura é o de conferir aos alimentos características únicas de cor, aroma, textura e “flavour”. Este facto deve-se a uma combinação de reações de Maillard, à desnaturação de proteínas, à absorção de óleo pelos alimentos, entre outros (Fellows, 2000).

A fritura confere aos alimentos características sensoriais peculiares, como a formação de uma estrutura seca, crocante e com alta palatabilidade, devido ao elevado conteúdo lipídico (Silva *et al.*, 2003).

O óleo ou gordura utilizados na fritura determinam a aceitabilidade do alimento, já que em parte, o óleo de fritar é absorvido por este. No óleo de fritar produzem-se inúmeras transferências químicas e físicas, como consequência da interação entre o óleo, a água e outros componentes do alimento. Por tudo isto, o óleo utilizado determina a qualidade do alimento, assim como as condições do processo e a composição do produto (Lercker & Pancorbo, 2010).

Na tabela 1, estão presentes algumas gorduras e óleos utilizados para fritar alimentos.



**Tabela 1- Principais tipos de gorduras e óleos utilizados na fritura.**

<b>Tipo</b>	<b>Gorduras e óleos</b>
Gordura animal	Banha de porco Manteiga
Óleos vegetais	Azeite Azeite virgem Girassol Soja Milho Algodão Colza Amendoim
Gorduras vegetais	Palma Palmiste Coco
Frações de gordura	Estearina de algodão Oleína de palma Estearina de palma
Gorduras hidrogenadas	Óleo de peixe hidrogenado Oleína de palma hidrogenada Óleo de soja hidrogenado

Fonte: adaptado de (Lercker & Pancorbo, 2010)

Existem dois tipos de fritura, saltear e por imersão. O método de saltear é o mais adequado para fritar alimentos de maiores dimensões, são fritos numa sertã, com um pouco de óleo ou outra gordura, que atua como condutor de calor da superfície quente da sertã para o alimento (o calor é transferido por condução). A temperatura atingida varia com a quantidade de óleo ou gordura utilizada (devido à superfície irregular do alimento) e com a libertação do vapor de água pelo alimento (cujas bolhas levantam o alimento da superfície quente). É por este facto que os alimentos salteados têm uma cor irregular no final da fritura (Fellows, 2000).

No método de fritura por imersão, os alimentos húmidos são introduzidos no óleo quente, geralmente a temperaturas entre 120°C e 180°C. Dependendo da escala da fritadeira é possível ter o alimento a flutuar no óleo (escala doméstica), submergido (escala industrial), ou transportado, por um convector, através de diferentes zonas de temperatura (fritadeiras industriais contínuas). O princípio de confeção é sempre o mesmo, muda apenas o tipo de controlo e a forma de implementação do processo (Vitrac *et al*, 2000). A transferência de calor efetua-se em toda a superfície do alimento, por convecção, dentro do óleo quente, e por condução, para o interior do alimento. O aspeto final do alimento é uniforme e podem-se fritar alimentos com diferentes formatos. No entanto,

os que possuem uma grande massa em relação à superfície, têm tendência a absorver um maior volume de óleo (Fellows, 2000).

Farkas (1994), *citado por* Sánchez (2005), desenvolveu um modelo de previsão de transferência de calor durante a fritura de batata. Baseando-se nas suas observações sugeriu que o processo de fritura pode ser descrito em quatro fases:

1. Aquecimento inicial (*Initial heating*). O alimento, a uma temperatura muito inferior à do óleo, é imerso na gordura. A temperatura da superfície do alimento começa a aumentar por causa do aquecimento provocado pela convecção natural. Nesta pequena fase, que dura poucos segundos, não se dá a evaporação do vapor de água do alimento.
2. Ebulição superficial (*Surface boiling*). A temperatura da superfície do alimento alcança a temperatura de ebulição da água que começa a evaporar-se. As bolhas modificam a convecção natural. Nesta fase, inicia-se a formação da crosta por desidratação da parte superficial do alimento.
3. Taxa de velocidade decrescente (*Falling rate*). A água que não foi alcançada, que está situada no interior do alimento, aquece; a temperatura do interior aumenta e o alimento começa a fritar, libertando mais vapor de água e a parte da crosta fica mais grossa. A espessura da crosta depende da condutividade térmica da mesma, da temperatura do óleo, do conteúdo de água e também da condutividade térmica do interior do alimento. Um aumento da temperatura do banho reflete um aumento da espessura da crosta.
4. Ponto final da bolha (*Bubble End Point*). Dá-se uma diminuição da evaporação da água até parar, enquanto que a temperatura superficial, que até este momento estava estagnada desde o ponto de ebulição da água, cresce e pode existir o risco do alimento se queimar na superfície.

Numerosas variáveis conduzem ao avanço do processo e levam à otimização das condições de fritura para tipo de produto. As variáveis que dependem do processo de fritura são o binómio tempo/temperatura, o método de fritura e o recipiente utilizado. As variáveis que dependem do tipo de óleo são a composição da gordura utilizada e os aditivos. O alimento a fritar também constitui uma variável, uma vez que este pode apresentar diferentes tamanhos e formas, interferindo na relação superfície/volume. A cobertura, humidade e composição da fração lipídica são características dos alimentos que interferem no sucesso deste processo (Lercker & Pancorbo, 2010).

#### **2.4.1. - Degradação físico-química e sensorial do azeite e óleos vegetais durante a fritura**

O óleo, durante o processo de fritura, interage com o ar, água e componentes dos alimentos que estão a ser fritos, gerando reações de oxidação e degradação dos óleos (Damy & Jorge, 2003).

As mudanças físicas que ocorrem no óleo durante a fritura incluem o escurecimento, o aumento da viscosidade, a diminuição do ponto de fumo e aumento da formação de espuma (Moreira & Yamsaengsung, 2002).

A cor do óleo altera-se devido à transferência dos pigmentos dos alimentos e à oxidação dos mesmos. À medida que o óleo escurece pode transmitir esta cor aos alimentos nele preparados, dando a ideia que já estão fritos quando na realidade o não estão.

As alteração dos óleos transmitem normalmente um sabor desagradável aos alimentos nele confeccionados. Os sabores dos óleos formados durante a fritura são descritos como frutado, gramíneo, noz, amanteigado, a peixe e queimado. Estes *flavours* não são resultantes da temperatura mas sim do número de frituras e do tipo de óleo (Choe & Min, 2007).

Segundo Pokorny (1989), *citado por* Choe & Min (2007), o sabor típico desejável é produzido através de uma fritura com uma concentração ótima de oxigénio. Uma quantidade baixa de oxigénio pode produzir sabores pobres e fracos, já uma quantidade elevada de níveis de oxigénio pode originar off-flavors. Os compostos que conferem o sabor a frito em alimentos fritos são principalmente compostos voláteis formados a partir do ácido linoleico: dienal, alcanais, lactonas, hidrocarbonetos e vários compostos cíclicos.

Durante o aquecimento, observa-se um processo simultâneo de transferência de calor e massa. O calor é transferido do óleo para o alimento, e a água que evapora do alimento é absorvida pelo óleo. Assim, os fatores que afetam a transferência de calor e massa, afetam as propriedades térmicas e físico-químicas do óleo e do alimento (Dobarganes, Márquez-Ruiz, & Velasco, 2000).

Durante a fritura por imersão, o óleo está exposto continuamente ou repetidamente a elevadas temperaturas, na presença de ar e de humidade. Ocorrem várias alterações químicas envolvendo reações termolíticas complexas e reações oxidativas. As reações

principais são a oxidação, a polimerização e a hidrólise (figura 5). Todas estas reações afetam as qualidades sensoriais e nutricionais do óleo e podem, eventualmente, chegar a um ponto onde já não é capaz de ser usado para a preparação de produtos fritos de alta qualidade e deve ser descartado.

Enquanto ocorrem estas reações são formados diversos constituintes. Na oxidação formam-se hidroperóxidos e dienos conjugados com álcoois, carbonilos e ácidos gordos livres. Da polimerização resultam compostos polares, polímeros e ácidos gordos cíclicos. Na hidrólise há a formação de mono e diglicerídeos, ácidos gordos livre e glicerol (Saguy & Dana, 2003).

De acordo com a tabela 2, todos estes compostos são formados através da ação de um agente, que provoca diferentes tipos de alteração no banho onde os alimentos estão a ser fritos.

**Tabela 2- Alterações que ocorrem durante a fritura e os respetivos compostos resultantes.**

<b>Tipo de alterações</b>	<b>Agente causador</b>	<b>Compostos resultantes</b>
Alterações térmicas	Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Monómeros cíclicos;</li> <li>• Dímeros e polímeros.</li> </ul>
Alterações oxidativas	Ar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Monómeros, dímeros e polímeros oxidados;</li> <li>• Dímeros e polímeros não-polares.</li> <li>• Compostos voláteis: hidrocarbonos, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos.</li> </ul>
Alterações hidrolíticas	Humidade	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ácidos gordos livres;</li> <li>• Monoglicéridos;</li> <li>• Diglicéridos;</li> <li>• Glicerol.</li> </ul>

Fonte: (Singh, 2008)

## Oxidação

A oxidação resulta da reação do oxigénio do ar com a gordura e cuja aceleração depende da temperatura, o que leva à abundante formação de espuma (Orthoefer & List, 2007).

## Mecanismos de Oxidação

### Auto-oxidação

A auto-oxidação é um processo dinâmico que evolui ao longo do tempo. Trata-se de um fenómeno puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações radiculares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, iões metálicos, radicais livres e pH). No decurso da sequência reacional, classicamente dividida em iniciação, propagação e terminação (figura 2) (Borges *et al.*, 1999). Na figura 2, encontram-se esquematizadas as reações que ocorrem durante as fases de oxidação térmica do óleo: iniciação, propagação e terminação.

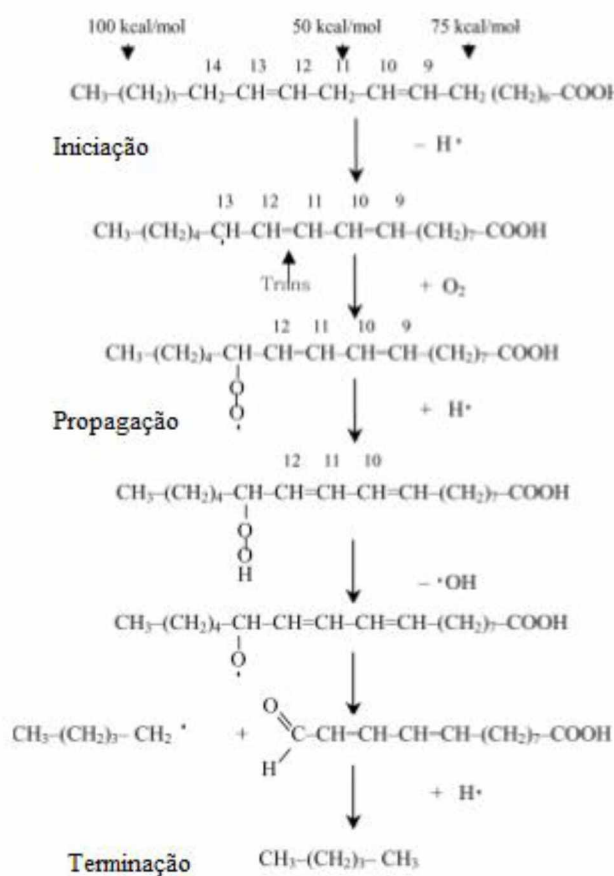


Figura 2- Iniciação, propagação e terminação da fase de oxidação térmica do óleo.

Fonte: (Choe & Min, 2007)

Tendo como base esta figura, é possível resumir o que acontece durante cada uma das fases.

#### 1. Fase de Iniciação ou indução

Durante esta fase, os radicais livres ( $R^*$ ), são formados, quer a partir de um hidroperóxido (ROOH), que é favorecido por altas temperaturas e pela luz, ou a partir de um ácido gordo (RH) porque se encontra na unidade metálica de fritura e tem a facilidade para mudar de valência (Biomedal, 2013).

#### 2. Propagação ou fase de continuação

Os radicais livres formados na fase anterior por causa da sua grande reatividade, em conjunto com o oxigénio ou outras cadeias de ácidos gordos que geram uma reação em cadeia (o grau de oxidação aumenta à medida que a reação progride) (Biomedal, 2013).

#### 3. Terminação ou a fase final

Quando dois radicais livres se encontram para que possam interagir, produzindo um novo composto, geralmente um aldeído ou uma cetona. Quando não existem radicais livres para reagir com o oxigénio, é necessário uma nova fase de iniciação para a oxidação poder continuar (Biomedal, 2013).

### **Foto-oxidação**

O mecanismo de foto-oxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de sensibilizadores (e.g. clorofila, mioglobina), e envolve a participação de oxigénio singlete ( $^1O_2$ ) como intermediário reativo. O processo envolve reações radiculares, cujo resultado é a formação de hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores e que por, degradação posterior, originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (Borges *et al.*, 1999).

### **Oxidação Enzimática**

A oxidação lipídica pode ocorrer por catálise enzimática, nomeadamente por ação da lipoxigenase. Esta enzima atua sobre os ácidos gordos polinsaturados (e.g. ácidos linoleico e linolénico, e os seus ésteres), catalisando a adição de oxigénio à cadeia hidrocarbonada polinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, os quais podem envolver-se em diferentes reações

degradativas, semelhantes às observadas para os processos de auto-oxidação, originando diversos produtos. O processo de catálise enzimática decorre com maior especificidade, em termos de substrato e de produtos finais, do que o processo de auto-oxidação. Um aspecto importante da atuação da lipoxigenase é o que se relaciona com a sua capacidade para co-oxidar substratos (carotenóides, tocoferóis, clorofila e proteínas), sendo responsável pela iniciação de novos processos oxidativo (Borges *et al.*, 1999).

Sendo a velocidade de auto-oxidação dependente do número de ligações duplas presentes no lípido, seria de esperar que os óleos vegetais, que possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos gordos insaturados, exibissem maior suscetibilidade à deterioração relativamente às gorduras de origem animal, que por sua vez, apresentam níveis de ésteres de ácidos gordos saturados mais elevados. Porém, tendem a oxidar mais lentamente, a partir da sua composição química, porque contêm quantidades significativas de tocoferóis, os quais atuam como antioxidantes naturais (Silva L. M., 2008).

### **Antioxidantes**

Os antioxidantes são substâncias capazes de inibir ou retardar o desenvolvimento do processo de oxidação, bloqueando a formação de radicais livres, ou interagindo com estes, tomando-os inativos. A inibição da auto-oxidação pelos antioxidantes é uma prática importante na preservação dos lípidos polinsaturados face à deterioração oxidativa. Antioxidantes sintéticos como o butilhidroxianisol (BHA), 2,6-di-*t*-butil-4-metoxifenol (BHT) ou *t*-butilhidroquinona (TBHQ) têm vindo a ser largamente utilizados como antioxidantes em alimentos (Frankel, 1996).

Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbónica são um alvo de ataque importante de oxigénio, enzimas e metais que atuam como catalisadores de processos oxidativos e da foto-oxidação. Os radicais livres são compostos resultantes da quebra de peróxidos e hidroperóxidos, formados durante o processo de oxidação dos óleos e que dão origem a compostos de oxidação secundária como aldeídos e cetonas, responsáveis pelo odor desagradável a ranço (*de acordo com Adhvaryu et al. (2000) citado por Felisberto et al. (2011)*).

Os hidroperóxidos podem sofrer reações de fissão, formando álcoois, aldeídos, ácidos e hidrocarbonetos, ou reações de desidratação que formam cetonas, enquanto os radicais

peróxido podem também levar à formação de dímeros, trímeros, epóxidos e éteres, compostos de alto peso molecular indicadores confiáveis de prejudicada devido ao acúmulo de gordura. (Stevenson *et al.*, 1984)

## Polimerização

Nesta reação as alterações dos óleos são acompanhadas pela formação de um grande número de produtos voláteis e não voláteis.

Os compostos voláteis são extremamente importantes para as qualidades do *flavour* de óleo usados em frituras e em alimentos fritos. Os principais produtos de decomposição do óleo de fritar são compostos não voláteis polares, dímeros e polímeros de triacilglicerol (figura 3). As quantidades de compostos cíclicos são relativamente pequenos em comparação com os compostos não voláteis polares, dímeros e polímeros (Dobarganes, Márquez-Ruiz, & Velasco, 2000); (Takeoka, Full, & Dao, 1997).

Os polímeros são formados através de reações sucessivas entre os monómeros correspondentes, da mesma espécie ou de espécie química diferente, ou através da policondensação (reação entre dois monómeros diferentes cujos produtos são o polímero desejado e outro composto) (Lira, 2015). A figura 3, representa as reações que ocorrem para a formação de dímeros, trímeros e polímeros durante o processo de fritura.

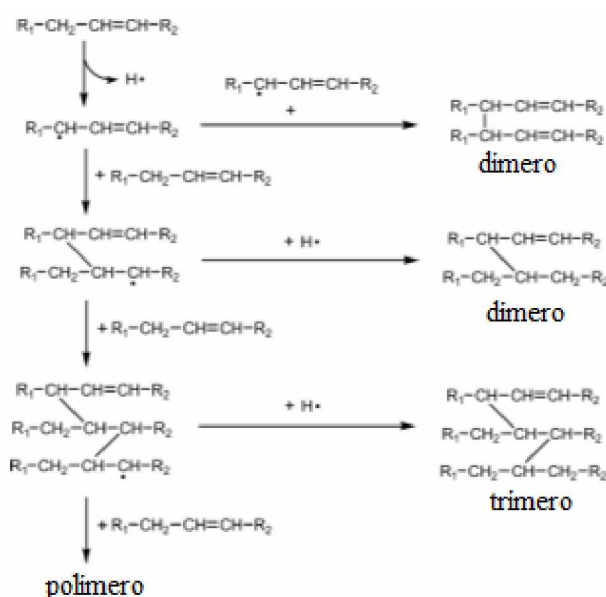


Figura 3- Formação de polímeros acíclicos a partir do ácido oleico durante a fritura.

Fonte: (Choe & Min, 2007)



## **Os dímeros e polímeros de triacilgliceróis**

Este grupo de compostos de alteração presente no óleo de fritura é a mais importante de um ponto de vista quantitativo e também a sua formação é catalisada pelas altas temperaturas do processo, pois a formação de radicais de ácidos gordos livres e triacilgliceróis é muito maior em temperaturas elevadas, como resultado de ter sido aumentada a decomposição biomolecular de peróxidos lipídicos. Por conseguinte, estes compostos estão intimamente relacionadas com a qualidade da gordura e uma redução significativa no seu valor nutritivo (Lercker & Pancorbo, 2010).

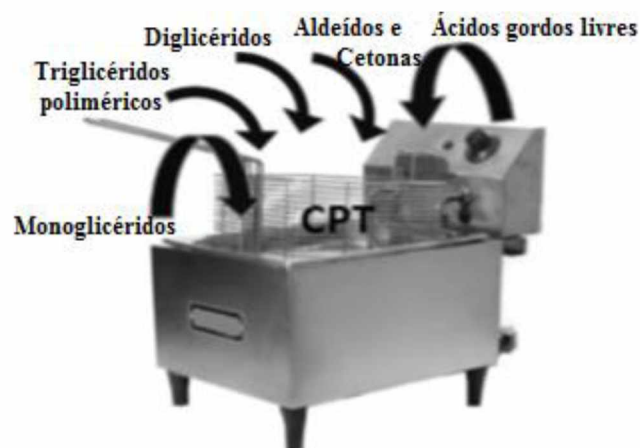
O principal responsável pela formação de monómeros cíclicos de ácidos gordos é a alta concentração de ácido linolénico e que sob aquecimento prolongado e por um período de tempo longo, sofre ciclização por meio da reação Diels-Alder. Os monómeros cíclicos são compostos resultantes da oxidação dos óleos vegetais e fazem parte dos resíduos não-voláteis. Os monómeros mais comuns provêm de ácidos gordos de 18 carbonos, polinsaturados, que ciclizam e sofrem uma dupla substituição no anel. A formação de monómeros cíclicos é mais pronunciada nos aquecimentos intermitentes dos óleos vegetais (Cuesta & Sánchez-Muniz, 1998).

Como os produtos polimerizados aumentam no óleo de fritura, a viscosidade do óleo também aumenta. (Akon & Min, 2002). Isso diminui o coeficiente de transferência de calor de superfície durante a fritura e aumenta a quantidade de óleo arrastado pelo alimento. Muitos destes compostos são polares, retardam a evaporação de água e geram espuma. No entanto, estes compostos polares também têm efeitos benéficos na fritura: acrescentam sabor ao alimento frito, contribuir para a cor dourada característica e retenção de gordura ideal (Fellows, 2000).

## **Compostos polares**

Durante a fritura os ácidos gordos separam-se do radical de glicerol e reagem com os mono, di e triglicerídeos, assim como com os produtos da degradação oxidativa do óleo como aldeídos e cetonas. Estas reações dão origem a inúmeros compostos, genericamente agrupados e designados como compostos polares totais (CPT), como resume a figura 4. A sua formação altera o sabor e a consistência do alimento, assim como a qualidade da fritura. Se o óleo chegar a níveis de CPT muito elevados, o alimento

pode constituir um perigo para a saúde, provocando, entre outros sintomas, dores de estômago e problemas digestivos (Pereira, 2013).



**Figura 4- Componentes dos compostos polares totais.**

Fonte: (Pereira, 2013)

De acordo com a legislação portuguesa, o valor de 25 % (m/m) de compostos polares tem sido o máximo legal permitido nos óleos utilizados em fritura (art. 1º da Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro).

Estudos com óleos aquecidos por longos períodos, sob temperaturas extremamente elevadas, demonstraram que os produtos resultantes contêm mais de 50% de compostos polares, que são os produtos de degradação dos triglicéridos (polímeros, dímeros, ácidos gordos livres, diglicerídeos e ácidos gordos oxidados). Óleos com altos teores de compostos polares provocaram severas irritações do trato gastrointestinal, diarreia, redução no crescimento e, em alguns casos, morte de animais em laboratório (Cella, Regitano-D'Arce, & Spoto, 2002).

## **Hidrólise**

A principal reação química que ocorre durante a fritura é a hidrólise devido às grandes quantidades de água que compõe os alimentos e às temperaturas relativamente elevadas a que o óleo é mantido. A hidrólise é a reação da água, na forma de vapor, libertada pelo alimento para reagir com triglicéridos e com ácidos gordos livres, monoglicéridos, diglicerídeos, e glicerol. Nawar (1985) citado por Kumar *et al.* (2001), afirma que o excesso de ácidos gordos produzidos no decurso de fritura está associado com

diminuições no ponto de fumo, tensão superficial do óleo e má qualidade dos alimentos fritos.

Todas estas reações que ocorrem dependem de fatores tais como reposição de óleo fresco, condições de fritura, qualidade original do óleo de fritura, produtos alimentares, tipo de fritadeira, teor de antioxidantes e concentração de oxigénio. As altas temperaturas e o número de frituras diminuem o conteúdo de ácidos gordos livres, metais polivalentes e ácidos gordos insaturados logo diminui a capacidade oxidativa do óleo (Choe, 2007).

Durante a fritura, a água do alimento migra para o óleo fornecendo nutrientes e sabores. Óleos de fritura, assim, têm a propriedade original de ser tanto um meio de transferência de calor e um ingrediente do produto final que representa até 40 % da massa total de produtos como batatas fritas (Ziaifar, 2008).

Além disso, a composição de ácidos gordos do óleo presente no alimento frito não difere da composição de ácidos gordos do meio de fritura. Assim, a escolha de um óleo adequado ao processo de fritura é muito importante, não só pelo seu potencial valor nutricional mas também pela sua capacidade para suportar diferentes condições de fritura. Com efeito, durante a fritura, o óleo deteriora-se devido ao calor, água e exposição ao oxigénio (Achir *et al.*, 2006).

Na figura 5, apresenta-se um resumo das reações de degradação do óleo que ocorrem durante o processo de fritura e da influência que tem na composição final do alimento.

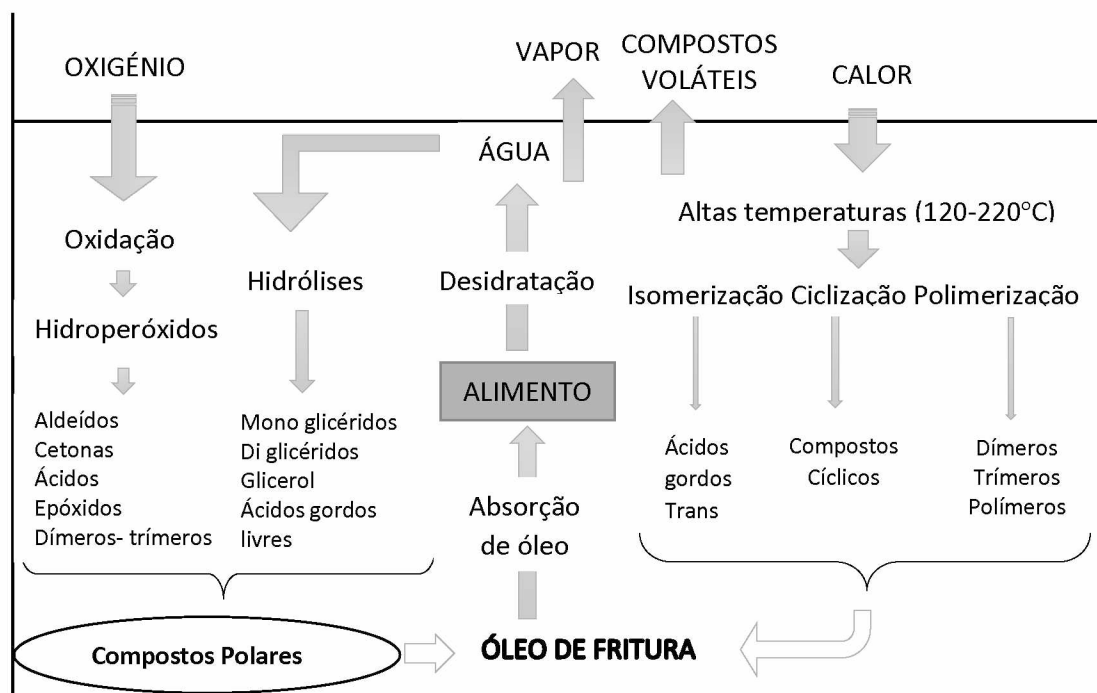


Figura 5- Degradação do óleo durante a fritura e consequências sobre o alimento.

Fonte: Adaptado de (Ziaifar, 2008)

As mudanças físicas e químicas que ocorrem nos óleos e gorduras de fritura alteram tanto as suas características sensoriais quanto as dos alimentos por ele processados (Sanibal *et al.*, 2004).

#### 2.4.2.- Alterações físico-químicas e sensoriais dos alimentos durante a fritura

A absorção do óleo pelo alimento oscila entre 10 a 60%, sendo esta percentagem influenciada por uma série de parâmetros, os quais atuam sobre as velocidades de transferências de massa e energia entre o óleo e o alimento e que são dependentes do próprio alimento, do óleo e das condições de fritura (Smith *et al.*, 1985 citados por Jorge *et al.*, 2005).

A aparência de um produto é a primeira impressão sensorial percebida pelo consumidor. A perda de qualidade dos óleos de fritura pode ser monitorizada pela alteração de cor (acastanhamento), evidente a nível sensorial (Bermejo *et al.*, 2013).

A oxidação é a principal causa de deterioração, provocando alterações do sabor, textura, aroma e da cor nos alimentos, ocasionando perda do valor nutricional e gerando toxicidade (Fennema, 2000 *citado por* Felisberto, 2011).

Mais especificamente, em matéria de componentes dos alimentos foram descritas as seguintes transformações:

1. Modificações nas proteínas, peptídeos e aminoácidos. A reação de desnaturação afeta a capacidade de retenção de água. Também digno de nota é a inativação de enzimas, devido à temperatura elevada.
2. As alterações nos açúcares. A principal reação de degradação nos açúcares é a de Maillard (acastanhamento não enzimático), reação que ocorre entre os grupos amino livres de aminoácidos, péptidos ou proteínas e os grupos carbonilo dos açúcares ou outros aldeídos ou cetonas. Vários produtos intermediários, que são chamados produtos de Amadori, ou premelanoidinas, são rapidamente polimerizados à temperatura de fritura formando macromoléculas de cor escura (melanoidinas). Este escurecimento é acelerado a temperaturas acima de 150 ° C. Outros compostos voláteis são gerados como subprodutos da reação e participam no sabor e aroma dos produtos fritos (pirazinas).
3. A degradação da fração lipídica dos alimentos por oxidação. Os lípidos presentes no alimento submetido a fritura são oxidados, devido à presença de O<sub>2</sub> e às elevadas temperaturas. Esta oxidação ocorre principalmente na superfície do alimento e as alterações oxidativas do total da fração lipídica dependem do seu teor em ácidos gordos polinsaturados.
4. A perda de vitaminas. Diferentes vitaminas são sensíveis a temperaturas elevadas e à oxidação e a sua retenção no alimento depende mais da temperatura interna do produto e não da temperatura de fritura. No grupo B, tiamina, riboflavina, niacina e vitamina B6 são as vitaminas mais afetadas por este processo. Biswas e Nannan (1996) relataram a perda moderada de vitamina C que ocorreu durante a fritura de frutas e legumes em óleo de soja. Também os tocoferóis são instáveis à oxidação e, por conseguinte, deve assumir-se uma perda de vitamina E durante a fritura.
5. Alterações no amido e nos polissacáridos não digeríveis (fibra). Os grânulos de amido são rapidamente gelatinizados em contacto com o óleo quente, na fritura de batatas, alterando a estrutura inicial da batata crua e transforma-se numa nova estrutura característica. Durante o aquecimento, forma-se uma crosta crocante na superfície, que é muito apreciada pelos consumidores. Na superfície das batatas, quando o teor de água é

menor, a gelatinização não é tão intensa, pelo que os grânulos de amido retêm mais a sua estrutura cristalina. Outros polissacáridos de alto peso molecular são modificados durante o processo de fritura. Os polissacáridos também têm um papel nos alimentos fritos, uma vez que dificultam a migração de gordura para o alimento e a perda de humidade devido à formação de uma película sobre a superfície no início da fritura.

6. Oxidação de compostos fenólicos durante a fritura. Durante a fritura, estes compostos com propriedades antioxidantes e quelantes, são facilmente oxidados devido à presença de oxigénio e temperaturas elevadas. Além disso, as reações com proteínas são favorecidas. Todas estas reações reduzem a sua concentração e atividade no produto final (*de acordo com Pokorny, 1999, citado por Sánchez, 2005*).

A fritura de batatas por imersão envolve transferência de calor e massa, com rápida desidratação e absorção de óleo, elevando o conteúdo lipídico final no produto (Silva *et al.*, 2003). A absorção de gordura ocorre efetivamente após a fritura, quando a gordura aderida à superfície do alimento penetra através de poros produzidos no processo de desidratação. Durante a fritura, a humidade inicial é perdida na forma de vapor, criando um elevado gradiente de pressão no interior do alimento, impedindo que a gordura seja absorvida. Após a fritura, a saída de vapor cessa, diminuindo o gradiente de pressão, permitindo que a gordura que se encontra à superfície penetre no alimento (Saguy e Dana, 2003).

Vitrac e a sua equipa, em 2000, estudaram o comportamento da pressão no interior dos alimentos, durante a fritura, e verificaram que acontecem dois fenómenos que favorecem a desidratação dos alimentos: o óleo, a altas temperaturas, tem uma taxa de transferência de calor muito elevada, formando-se bolhas de vapor que se escapam do interior do alimento para a superfície; esta taxa de vaporização elevada cria um gradiente de pressão que favorece o transporte da água para o exterior do alimento. Como consequência, a temperatura interna do alimento é mantida próxima do ponto de ebulição da água. A pressão no interior do alimento aumenta porque os gases têm muita dificuldade em passar por um meio denso e rígido, tal como a crosta. Durante o arrefecimento do alimento as pressões baixam e há passagem do óleo, presente na crosta, para o interior do alimento. Estes resultados vêm provar que a absorção de óleo acontece principalmente durante esta última fase. No entanto, é difícil prever este mecanismo pois depende de vários fatores entre eles a estrutura e a composição da crosta e a distribuição espacial dos poros.

Assim, como resultado da fritura, verificam-se transformações nas propriedades físico-químicas e sensoriais do alimento. Os produtos tornam-se crocantes e com uma textura mais agradável quando mordidos. O processo de fritura também confere ao alimento cor dourada, brilhante e uniforme, melhorando a sua apresentação e aumentando os sabores e aromas, devido ao próprio óleo ou ao desenvolvimento de novos compostos. A conservação do produto é prolongada pela destruição de microrganismos e enzimas presentes nos alimentos e sua palatabilidade é aumentada como consequência da perda de humidade e ganho de gordura (Jorge et al., 2005).

#### **2.4.3- A fritura e a saúde**

A fritura dos alimentos, apesar de ser um método culinário económico, rápido e eficiente na confeção segura de alimentos, está associado, no ocidente, a aspetos negativos, nomeadamente ao aumento da prevalência, na população, de obesidade e doenças cardiovasculares (Saguy e Dana, 2003)

Um dos principais problemas é a absorção de óleo pelos alimentos. Os alimentos fritos podem ter, na sua composição, até 45% de óleo, principalmente os que são pobres em gordura pois absorvem grandes quantidades (exemplo: batatas fritas). Com o objetivo de diminuir este fenómeno, realizaram-se várias investigações e Rimac-Bmcic et al, em 2004, a título de exemplo, verificaram que o pré-tratamento de batatas fritas com a adição de hidrocolóides reduz efetivamente a absorção de óleo (Jorge *et al.*, 2005).

A crescente utilização de óleos comestíveis para preparação de produtos fritos tem levado a um controle mais rigoroso dos óleos de fritura, uma vez que óleos e gorduras aquecidos e altamente oxidados podem apresentar substâncias potencialmente tóxicas. Entre os principais riscos para a saúde envolvidos no consumo dessas substâncias pode-se citar a pré-disposição à arteriosclerose e a ação mutagénica ou carcinogénica. A avaliação da alteração e a identificação dos compostos que são formados durante a fritura de alimentos é de grande importância e interesse, não só para pesquisadores, como também para consumidores, indústrias de alimentos e serviços de inspeção sanitária (Jorge *et al.*, 2005).

Vários cientistas suecos fizeram soar um alarme quando descobriram que certos alimentos cozinhados, em especial batatas fritas, continham altos níveis de acrilamida ( $30 - 2300 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), um composto químico que consta da lista da OMS como um

provável potenciador de cancro. Não há consenso sobre se a acrilamida nos alimentos é um perigo e a OMS ainda não pediu qualquer redução em alimentos contendo altos níveis deste composto. A reação de Maillard entre os aminoácidos (por exemplo, asparagina) e açúcares redutores (por exemplo, frutose e glicose) a temperaturas superiores a 120 ° C tem sido sugerida como sendo a principal via para a formação de acrilamida, uma substância que é frequentemente utilizada na produção de plásticos e corantes. A abundância de asparagina livre é elevada em batatas fritas pois esta é a categoria de alimentos com, provavelmente, maior concentração de acrilamida registrados. Certamente que a reação de Maillard desempenha um papel relevante durante a fritura, em gordura, de alimentos ricos em hidratos de carbono, uma vez que esta reação depende fortemente da temperatura e é fundamental para o desenvolvimento de compostos de cor, sabor e aroma. No entanto, apesar dos seus efeitos desejados, esta reação foi indicado como sendo o principal mecanismo no desenvolvimento de compostos nocivos em alimentos fritos (Fellows, 2000).

A acrilamida encontra-se em alimentos ricos em amido que tenham sido fritos a temperaturas acima dos 171°C (por exemplo, batatas fritas). Esta substância promove a carcinogénese e induz efeitos tóxicos no sistema nervoso. Pode causar mutagénese mas apenas se for consumida em quantidades muito elevadas (o que não acontece na alimentação humana).

Experiências feitas em suínos, através da alimentação, demonstraram que a acrilamida tem capacidade para destruir os órgãos genitais e ter efeitos negativos na fertilidade. Quando consumida em quantidades muito elevadas, a acrilamida pode causar mutações no ADN por isso, para eliminar os riscos para a saúde, a ingestão desta substância não deve ultrapassar as 0,5 mg por kg de peso vivo (Vorria *et al*, 2004).

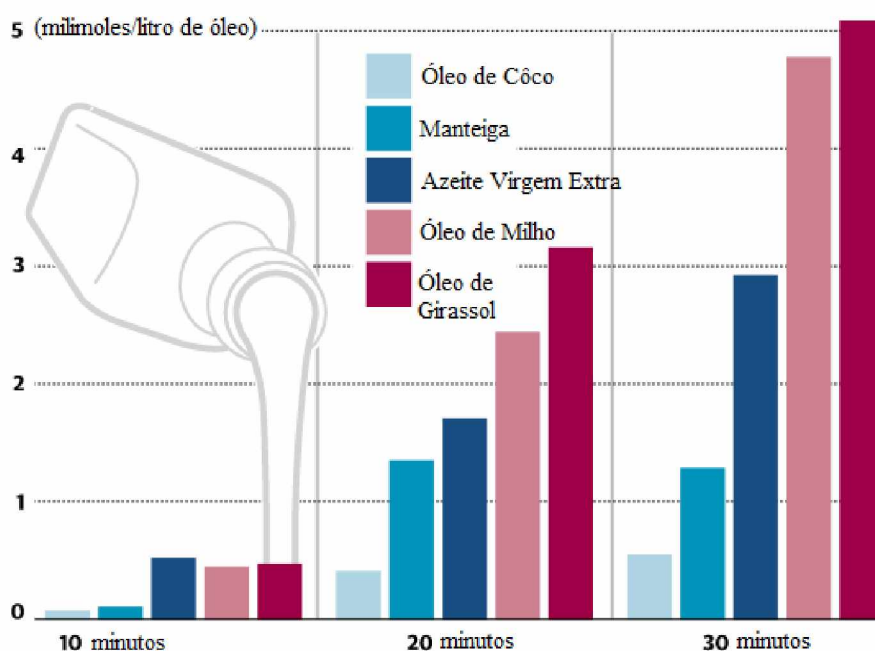
Com o decorrer das alterações, as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais dos óleos modificam-se, podendo chegar a níveis em que não se consegue mais obter alimentos de qualidade. Estudos têm demonstrado que o consumo excessivo de alimentos fritos representa perigo para a saúde, possivelmente pela toxicidade dos produtos formados durante o processo de fritura (Márquez-Ruiz, G. *et al.*, 1990).

Um estudo recente (Novembro,2015) feito por Grootveld e a sua equipa permitiu a elaboração gráfica da concentração de aldeídos tóxicos, produtos da oxidação, durante o



aquecimento de diferentes gorduras a 180°C (figura 6). Os resultados obtidos demonstram que a gordura vegetal de côco é a que produz menor quantidade destes compostos e que estes são produzidos cerca de três vezes mais no aquecimento de óleo de milho e de girassol. Segundo este investigador, fritar alimentos em óleos vegetais contem entre 100 a 200 vezes mais aldeídos tóxicos, do que o limite diário estabelecido pela Organização Mundial de Saúde. De realçar que a diferença na formação destes compostos entre as amostras analisadas se vai acentuando com o tempo de fritura. A gordura vegetal de côco e a manteiga, por serem compostas maioritariamente por ácidos gordos saturados não estão tão sujeitos à reação de oxidação e o azeite virgem extra, por ser menos insaturado que os óleos vegetais de milho e girassol e possuir um elevado conteúdo em compostos antioxidantes que o protegem da oxidação, apresenta também um teor em aldeídos tóxicos pelo que o autor aconselha a utilização de azeite virgem em substituição dos óleos vegetais na fritura dos alimentos.

Na figura 6 apresentam-se os resultados obtidos por Grootveld (2015):



**Figura 6- Concentrações de aldeído tóxico por litro de óleo quando aquecido a 180°C.**

Fonte: Mendick, 2005

No mesmo artigo, John Stein, professor da Universidade de Oxford, salienta o papel do cérebro na absorção de quantidades excessivas de ómega-6 presentes no óleo de girassol ou de milho. Defende o consumo equilibrado de ómega-6 e ómega-3, pois o excesso de ómega-6 traduz-se numa carência de ómega-3, o que pode resultar no desenvolvimento de problemas na saúde mental e outros como a dislexia (Mendick, 2015).

O processo de fritura aumenta a quantidade de óleo no alimento tornando-o, assim, uma fonte mais concentrada de energia. Este fato isolado é benéfico, assim como a melhoria da qualidade sensorial do alimento. No entanto, a soma destes dois fatores leva a um maior consumo de calorias na dieta e, conseqüentemente, a um aumento do peso corpóreo, o que sob alguns aspectos pode ser indesejável (Berger, 1984 *citado por* Del Ré & Jorge (2006)). Os possíveis riscos para a saúde envolvidos no consumo de óleos aquecidos ou oxidados como por exemplo a predisposição para a aterosclerose e a ação mutagénica ou carcinogénica têm sido, há muitos anos, comentados e revisados (Kubow, 1990).

Para a regulação de um óleo de fritura foi estabelecido o limite de compostos polares a 25% e o teor de polímeros de 12%, compostos potencialmente tóxicos podem aparecer no banho de óleo. Os principais compostos perigosos atualmente identificados são moléculas cancerígenas, tais como compostos de carbonilo ou mono-epóxidos e alguns aldeídos produzidos a partir do ácido linoleico, por exemplo o 4-hydroxi-2-trans-nonenal que foi provado ser citotóxico. ( Seppanen & Saari Csallany , 2002).

O principal desafio é, portanto, melhorar o processo de fritura, controlando e reduzindo o teor de gordura final que os produtos apresentam depois de fritos. Além disso, durante a fritura, aparecem no óleo compostos tóxicos neoformados como consequência da deterioração do mesmo devido ao oxigénio, calor e água (Ziaifar, 2008).

## **CAPITULO III - PARTE EXPERIMENTAL**

O objetivo do ensaio proposto foi verificar a degradação de diferentes gorduras vegetais durante o processo de fritura a duas temperaturas diferentes. Para tal efetuaram-se diversas frituras de batatas a 170°C e 190°C com Azeite Virgem Extra, Azeite e Óleo de Girassol.

Inicialmente as batatas foram lavadas, descascadas e cortadas em palitos uniformes, com o auxílio de um equipamento para o efeito com uma malha de 1 cm. Foram pesadas tomas de 150 g de batatas, colocadas numa fritadeira elétrica doméstica, ali permanecendo, em cada ciclo e após pré-aquecimento da gordura à temperatura desejada, durante exatamente 10 minutos.

A fritadeira elétrica continha 3 litros da gordura a ser utilizada como banho de fritura e o controlo da temperatura foi uma constante ao longo de todo o processo, através de um termómetro com capacidade até 250°C (76mm Imersion). Ao longo das frituras foi possível verificar a oscilação da temperatura, aquando da imersão do alimento na gordura tendo-se registado uma diminuição da temperatura de até 20°C durante cerca de 2 minutos, para depois aumentar gradualmente até à temperatura inicial pretendida.

Foram realizadas 15 frituras de 10 minutos cada para cada gordura a 170° e 190°C. Foi recolhida uma amostra inicial de cada gordura e a cada 3 frituras, num total de 6 amostras para cada gordura e temperatura. Não houve reposição de gordura ao longo do processo. Cada amostra foi recolhida para 2 frascos de vidro, um com 100 ml para a realização das análises laboratoriais no Instituto Politécnico de Beja e outro com 50 ml para a medição dos compostos polares. As análises laboratoriais efetuadas foram: percentagem de acidez, índice de peróxidos, índices espectrofotométricos a 270 nm e 232 nm, teor de compostos fenólicos totais, pigmentos clorofilinos e carotenóides, viscosidade e capacidade antioxidante pelos testes ORAC e TEAC.

Os frascos com as amostras, depois de arrefecidos, foram devidamente identificados e forrados com papel de alumínio e foram colocados na arca congeladora da planta-piloto a uma temperatura aproximada de -20°C. Simultaneamente foram recolhidas amostras de batatas, colocadas em sacos de congelação e, depois de identificados, foram para a mesma arca congeladora até à data das análises.

Posteriormente, fizeram-se frituras de batatas em óleo de girassol e azeite virgem extra para se efetuarem as análises de cor e textura das batatas, imediatamente a seguir à fritura. As percentagens de humidade gordura foram efetuadas a partir da 1<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> e 15<sup>a</sup> frituras com as batatas congeladas previamente.

Todas as frituras tiveram lugar nas instalações da planta-piloto da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja.

### **3.1. – MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a realização das frituras utilizou-se azeite virgem extra, azeite (mistura de azeite refinado e azeite virgem) e óleo de girassol refinado. O azeite virgem extra, cedido pela Cooperativa Agrícola de Moura e Barrancos em garrações plásticas de 3 litros, foi extraído da cultivar galega vulgar na campanha 2013/2014. O azeite, da marca Continente e o óleo de girassol da marca Fula foram adquiridos no hipermercado em garrações plásticas de 3litros.

As batatas utilizadas, da cultivar Desirée de origem biológica, foram obtidas na região da Covilhã. Esta variedade é semi-tardia, de pele vermelha e polpa amarela e apresenta boa qualidade culinária principalmente para a fritura em palitos. (Eurobatata, 2013)

Utilizou-se para as frituras uma fritadeira elétrica da marca Electronia, dotada de um termostato e regulador de temperatura entre os 130 e os 190°C, com capacidade máxima de 3L.

Na realização experimental foram utilizados os seguintes reagentes químicos:

AAPH; Fluorsceína pura; Persulfato – marca: Acros Organics; todos para HPLC

ABTS (para HPLC); Éter dietílico (p.a.) – marca: Sigma-Adrich

Ácido acético glacial; Clorofórmio; Éter de petróleo; Hidróxido de Sódio; Iso-octano – marca: Fisher Chemical; p.a.

Amido; Fenolftaleína; Iodeto de Potássio; Metanol; PBS (para HPLC); Tiosulfato de Sódio – marca: Panreac; p.a.

Areia do mar; Ciclo hexano; Etanol; Folin-Ciocalteau – marca: Merck; p.a.

Carboneto de Sódio – marca: Rideel-de Haën; p.a.

N-hexano – marca: Fisher Scientific; p.a.

As análises às amostras recolhidas durante as frituras foram realizadas em triplicado e encontram-se descritas a seguir.

### **3.1.1. – PERCENTAGEM DE ACIDEZ**

A determinação da percentagem de acidez visa quantificar os ácidos gordos livres presentes nos óleos, libertados das moléculas dos triacilgliceróis, através da reação de hidrólise, sendo um indicador da degradação da gordura. (Laranjeira e Ribeiro, 2011 citados por Bermejo *et al.*, 2013).

O processo baseia-se na neutralização de uma amostra dissolvida em mistura dissolvente (álcool etílico/éter dietílico), seguida de titulação dos ácidos gordos livres com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) aferida, na presença do indicador fenolftaleína.

O método da determinação da percentagem de acidez baseia-se no Regulamento (UE) n.º 1348/2013, que altera o Regulamento (CEE) n.º 2568/91.

A determinação da percentagem de acidez foi efetuada no Laboratório de Vinhos e Azeite (LVA) da Escola Superior Agrária.

### **3.1.2. - ÍNDICE DE PERÓXIDOS**

Entende-se por IP (Índice de Peróxidos) a quantidade de oxigénio ativo, expresso em miliequivalentes, contida em 1 kg de óleo.

De acordo com Cuesta *et al.* (1991), citado por Gariso (2011), o índice de peróxido é utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, porém não distingue os vários ácidos gordos insaturados que sofreram oxidação, nem fornece informações sobre produtos da oxidação secundária. Segundo os mesmos autores, esse índice aumenta no início do processo de fritura até às 20 horas de utilização do óleo e, a partir desse momento começa a diminuir, por decomposição das moléculas.

A amostra a analisar, dissolvida em ácido acético e clorofórmio reage com uma solução de iodeto de potássio, sendo o iodo libertado titulado com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio.

A determinação do índice de peróxidos foi efetuada com base no Regulamento (UE) n.º 1348/2013, que altera o Regulamento (CEE) n.º 2568/91.

A análise foi realizada no Laboratório de Vinho e Azeite (LVA) da Escola Superior Agrária de Beja.

### **3.1.3. - ÍNDICES ESPECTROFOTOMÉTRICOS (K232 e K270)**

A determinação dos índices espectrofotométricos, por absorvência nos comprimentos de onda a 232 e 270 nm permite obter indicações sobre a qualidade de uma matéria gorda, o seu estado de conservação e as modificações devidas ao processo tecnológico (Aparício *et al.*, 2003 *citado por* Maia, 2014).

O valor das absorvências nos comprimentos de onda especificados no método são devidas à presença de sistemas diénicos e triénicos conjugados formados na segunda fase da oxidação por decomposição dos peróxidos. Os valores destas absorvências são expressos em termos de extinção específica, convencionalmente designada por k (coeficiente de extinção). O método utiliza a amostra numa concentração de 1% dissolvida em iso-octano (Alves, 2013).

A determinação dos índices espectrofotométricos foi efetuada com base no Regulamento (UE) n.º 1348/2013.

As leituras dos índices espectrofotométricos foram efetuadas no Laboratório da Carne e do Pescado (LCP) da Escola Superior Agrária de Beja, recorrendo a um espectrofotómetro da marca SHIMADEU, modelo W-160A, com células de quartzo de 1cm.

### **3.1.4. - PIGMENTOS**

A cor e as características cromáticas do azeite constituem parâmetros sensoriais importantes. As tonalidades esverdeadas estão associadas a maiores teores em clorofilas e as tonalidades alaranjadas aos carotenóides. Clorofilas e carotenóides tendem a decrescer progressivamente ao longo da maturação dando lugar às antocianinas (Minguéz-Mosquera e Gallardo-Guerrero, 1995).

As clorofilas e carotenóides apresentam um papel importante no processo oxidativo do azeite. A clorofila funciona como antioxidante na ausência de luz e como pró-oxidante na presença de luz (Guiffrida *et al*, 2011 citado por Maia, 2014).

Na determinação dos pigmentos clorofilinos e carotenóides seguiu-se o método proposto por Minguez-Mosquera *et al.*, (1991), tem como indicação dissolver e perfazer com ciclo hexano 7,5 g de amostra num balão de 25 ml, e fazer as leituras espectrofométricas a 670 e 470 nm.

Os resultados expressam-se através das fórmulas:

$$\text{Clorofila (mg/Kg)} = \frac{(A_{670} \times 10^6)}{(613 \times 100 \times d)}$$

$$\text{Carotenóides (mg/Kg)} = \frac{(A_{470} \times 10^6)}{(2000 \times 100 \times d)}$$

Em que:

A = absorvência lida.

d = espessura da célula espectrofotométrica (1 cm).

As leituras dos índices espectrofotométricos foram efetuadas no Laboratório da Carne e do Pescado da Escola Superior Agrária de Beja, recorrendo a um espectrofotómetro da marca SHIMADEU, modelo W-160A, com células de quartzo de 1 cm.

### 3.1.5. - COR

A determinação da cor das gorduras utilizadas na fritura e das batatas fritas foi feita com o auxílio do equipamento (colorímetro) Minolta CR-300 ®, com a escala C.I.E. : L (luminosidade), a\* (tonalidade) e b\* (cromaticidade). O termo a\* varia entre a cor verde (-a) e vermelha (+a), o b\* varia entre azul (-b) e amarelo (+b) e o L de 0 (escuro) a 100 (claro) (Rodrigues, 2012).

As leituras da cor foram feitas no Laboratório da Carne e do Pescado (LCP) da Escola Superior Agrária de Beja.

### **3.1.6. - COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS**

Compostos fenólicos ou polifenóis são compostos naturais de origem vegetal e são sintetizados pelas plantas como metabolitos secundários, usualmente como mecanismo de defesa contra patogénicos (Barberán, 2003).

Estes compostos têm a capacidade de participar em diversas reações metabólicas celulares de oxidação-redução, regular a atividade de diferentes enzimas e distintos processos celulares e possuem atividade antioxidante, protegendo os ácidos gordos insaturados da degradação oxidativa, sendo também benéficos em termos nutricionais e de saúde. (Khurana *et al.*, 2013, *citado por* Salguero, 2014).

A determinação dos compostos fenólicos totais foi efetuada recorrendo a um procedimento interno que se baseia na leitura espectrofotométrica das absorvências a 725 nm após reação com a solução de Folin-Ciocalteu.

#### **Procedimento Experimental**

##### **1-Preparação da solução de referência:**

Mediram-se 14 ml de água destilada, 2,50 ml de mistura etanol/água (6/4) e 1,25 ml de reagente Folin-Ciocalteu para um balão volumétrico de 25ml. Agitou-se e guardou-se no escuro durante 3 minutos. Ao fim deste tempo, adicionou-se 4 ml de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 20% e completou-se com água destilada.

##### **2-Técnica:**

Inicialmente, pesou-se rigorosamente 10g de azeite (com 3 casas decimais) e dissolveu-se em 25 ml de n-hexano 99% p.a. Transferiu-se para um ampola de 100 ml. De seguida fizeram-se três extrações, de 10 ml cada com a mistura etanol/água (6/4), recolhendo-se os três extratos para dentro de um balão de 50 ml. Aferiu-se o balão com água destilada, obtendo-se assim o extrato fenólico.

Para um balão de 25 ml mediu-se 14 ml água destilada, 5 ml de extrato fenólico (medido com pipeta diferencial) e 1,25 ml de reagente de Folin-Ciocalteu. Agitou-se



energicamente e guardou-se no escuro durante 3 minutos. Após esse tempo, juntou-se 4 ml da solução Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 20%, completou-se com água destilada e guardou-se ao abrigo da luz durante uma hora. Este procedimento foi feito em triplicado para cada amostra.

Ao fim deste tempo fez-se a leitura no espectrofotómetro UV/VIS da marca SHIMADEU, modelo W-160A, a 725 nm usando células de quartzo de 1 cm. Na célula de referência usou-se a solução indicada no ponto 1.

O procedimento experimental teve lugar no LVA e as leituras foram efetuadas no LCP da Escola Superior Agrária de Beja.

### 3- Resultado:

Para quantificar os polifenóis totais utilizou-se a seguinte fórmula, com um resultado expresso em mg/Kg de azeite:

$$\text{Polifenóis totais (mg/kg)} = \frac{(8,53993721 \times \text{leitura} - 0,24765388) \times 10 \times 25}{\text{Peso da amostra}}$$

### 3.1.7. – VISCOSIDADE

Como indicam Jones e Atkins, (1999) *citados por* Freitas (2013), a viscosidade surge das forças intermoleculares fortes que mantêm as moléculas juntas e não as deixam mover-se com facilidade uma após a outra, ou seja, quanto maior a viscosidade de um líquido, mais lentamente ele flui.

Segundo Belitz *et al.* (2004), durante o processo de fritura ocorrem muitas reações que conduzem ao aumento da saturação dos ácidos gordos, o que pode resultar num aumento da viscosidade do meio.

O equipamento utilizado para medir a viscosidade das gorduras foi o Reómetro Kinexus Lab+ da marca Malvern. Através das leituras efetuadas obteve-se o gráfico Viscosity Vs Shear Rate (Viscosidade Vs Velocidade de deformação), com as unidades  $\eta$  (Pa.s) Vs  $\gamma$ .(s<sup>-1</sup>). Fez-se variar a taxa de deformação entre 1 e 200.

As leituras da viscosidade foram efetuadas no LCP da Escola Superior Agrária de Beja.

### 3.1.8. - COMPOSTOS POLARES

A determinação dos compostos polares, na maioria dos casos, é o método que fornece a medida mais segura do processo de deterioração devido à formação de compostos tóxicos (Sanibal & Mancini-Filho, 2002).

A percentagem de compostos polares foi medida com o auxílio de um equipamento digital marca TESTO 270, gentilmente cedido por uma cadeia de *fast-food*.

O Testo 270 é um instrumento que mede diretamente no óleo de fritura o teor de CP, com uma sensibilidade de 0,5%. Apresenta um sensor que pode ser imerso diretamente no óleo quente de 40 a 210°C e, após 25 a 30 segundos, o instrumento indica por meio de uma lâmpada *led* e indicação sonora o estado de qualidade do óleo utilizado. O equipamento baseia-se na constante dielétrica, em que a alteração dielétrica está diretamente relacionada com a degradação do óleo (Freire *et al.*, 2013).

### 3.1.9. – CAPACIDADE ANTIOXIDANTE (ORAC E TEAC)

Os antioxidantes podem definir-se como substâncias que, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam o processo oxidativo, diminuindo a velocidade da reação ou prolongando o seu período de indução (Borges *et al.*, 1999).

A capacidade antioxidante foi medida a partir do extrato fenólico de cada gordura em análise (1ª parte do procedimento 3.1.2.).

Um dos ensaios à capacidade antioxidante é o ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity), este avalia a atividade antioxidante através da inibição da oxidação, induzida pelo radical peroxilo, por transferência de átomos de hidrogénio. A atividade antioxidante de uma dada substância é determinada através da diferença entre a área da amostra subtraída pela área do branco (Net AUC), medida pela perda da fluorescência com a adição da substância antioxidante no decorrer do tempo (Cao, G *et al.*, 1995).

Para medição do ORAC, procedeu-se ao seguinte método (Muller *et al.*, 2010):

1. Utilizou-se como sonda de fluorescência (fluorescent probe), o indicador fluoresceína, diluída em PBS (Solução Tampão Fosfato) (75 mmol/l , pH 7,4).

2. Utilizou-se para análise uma solução de trabalho preparada de fresco a 1,2 µmol/l preparada a partir de uma solução stock de fluoresceína a 120 µmol/l e guardada no frigorífico.
  3. Utilizaram-se filtros de fluorescência no leitor de microplacas de 485 nm (excitação) e de 520 nm (emissão).
  4. A reação foi efetuada em PBS a 75 mmol/l (pH 7,4);
  5. Pipetou-se para um poço da microplaca (4x):
    - a. 10 µl de extrato da amostra;
    - b. 100 µl de PBS;
    - c. 25 µl da solução de trabalho de fluoresceína
  6. Pré aqueceu-se durante 10 minutos a 37 °C;
- NOTA: Utilizou-se o PBS como branco e controlo (4x).
7. Utilizou-se para calibração soluções padrão de Trolox com concentração entre 0,1 e 2,5 mmol/L.
  8. Preparou-se uma solução de AAPH (2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride) a 129 mmol/l em PBS e arrefeceu-se em gelo.
  9. Pipetou-se 150 µl da solução de AAPH.
  10. Mediu-se a intensidade de fluorescência cada minuto durante 2 h a 37 °C.

Para cálculo do valor de ORAC da amostra, primeiro os valores de fluorescência relativa em cada minuto são gerados com base nos valores de intensidade de fluorescência das amostras, branco e controlo. Depois a área sob a curva (AUC) de cada um dos poços é calculada utilizando a seguinte equação:

$$AUC = 1 + \left( \frac{f_1 + f_2 + f_3 \dots + f_i}{f_0} \right)$$

Onde:

$f_0$  - fluorescência relativa a zero minutos

$f_i$  - fluorescência relativa ao tempo  $i$ .

A  $AUC_{net}$  é calculada pela subtração da AUC do branco a partir da da amostra ou padrão pela equação:

$$AUC_{net} = AUC_{amostra/padrão} - AUC_{branco}$$

Depois da utilização da equação de regressão entre  $AUC_{net}$  e a concentração de Trolox, o valor final de ORAC é expresso como Trolox equivalentes (TE) em mmol/L.

A seguir apresenta-se a curva padrão efetuada para o ensaio:

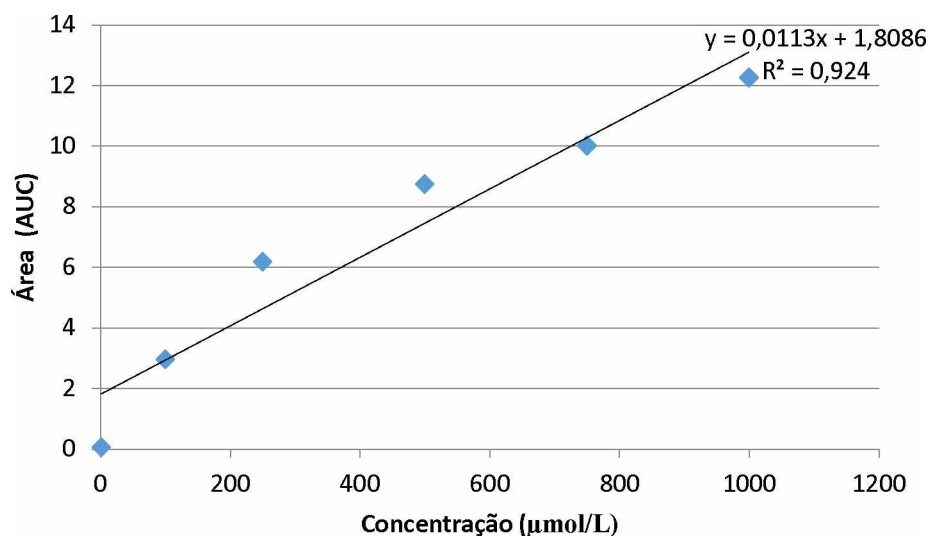


Figura 7- Curva padrão para determinação da capacidade antioxidante através do método ORAC.

Num outro ensaio proposto por Miller *et al.* (1993), obtém-se o radical catião  $ABTS^{\bullet+}$ , a partir do ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfónico (ABTS) e em presença de  $H_2O_2$ , o qual apresenta máximos de absorção a 417, 645, 734 e 815 nm. Na presença de antioxidantes doadores de hidrogénio, pode medir-se a diminuição da formação deste radical por espectrofotometria (Wang, Chu, & Chu, 2004).

Para a medição do TEAC (Trolox Equivalente Antioxidante Capacity) utilizou-se o seguinte método (Muller *et al.*, 2010):

1. Preparação da solução de trabalho de  $ABTS^{\bullet+}$ :
  - a. Pipetou-se 10 ml de solução de ABTS a 7 mmol/l (ABTS diluído em PBS);
  - b. Pipetou-se 10 ml de solução de  $K_2S_2O_8$  (Persulfato de Potássio) a 2,45 mmol/L (diluído em PBS) e misturou-se;
  - c. Deixou-se durante 24 horas no escuro e à temperatura ambiente, passado este tempo a solução stock de  $ABTS^{\bullet+}$  ficou pronta a ser utilizada;

- d. Preparou-se diariamente uma solução de trabalho de  $\text{ABTS}^{\bullet+}$  através da diluição da solução stock de  $\text{ABTS}^{\bullet+}$  com tampão de fosfato (fosfate buffer, PBS, a 75 mmol/l, ph 7,4) a uma absorvência de  $0,70 \pm 0,05$  a 730 nm.
2. Para o poço da microplaca de 96 poços:
  - a. Misturou-se 20  $\mu\text{l}$  do extrato da amostra;
  - b. com 200  $\mu\text{l}$  da solução de trabalho de  $\text{ABTS}^{\bullet+}$ .
3. Construiu-se uma linha de regressão com soluções de Trolox (ácido 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic) com concentração entre 12,5 e 250  $\mu\text{mol/l}$ .
4. Utilizou-se o PBS como branco (4x).
5. Calculou-se a capacidade antioxidante da amostra expressa como Trolox equivalentes (TE) em mmol / L.

Apresenta-se a seguir a curva padrão construída para o teste TEAC:

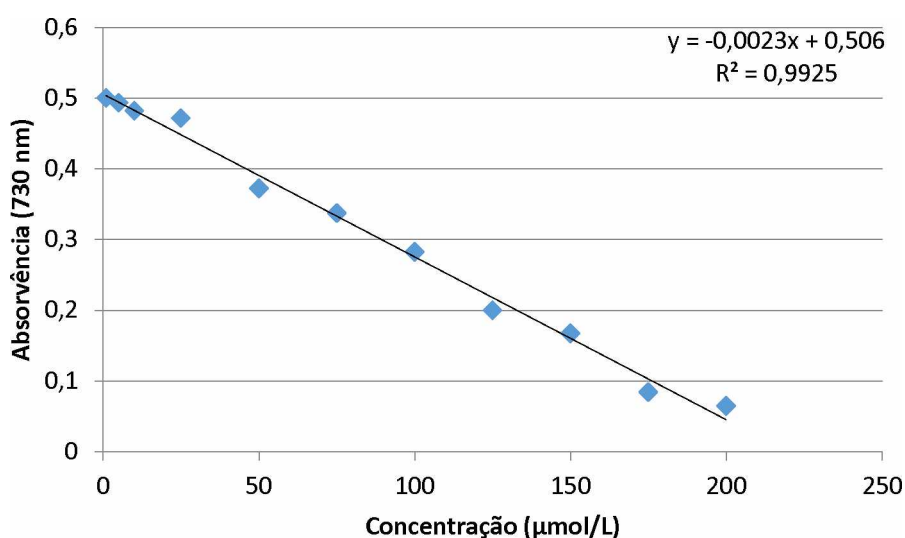


Figura 8- Curva padrão para determinação da capacidade antioxidante pelo método TEAC.

A capacidade antioxidante foi determinada no Laboratório de Hortofrutícolas da Escola Superior Agrária de Beja., a partir de medições espectrofotométricas com o leitor de microplacas modelo FLUORstar OPTIMA da BMG LABTECH, em placas de 96 poços.

### 3.1.10 – HUMIDADE

Para determinar a percentagem de humidade das batatas utilizou-se uma adaptação da NP-3544 para queijos e queijos fundidos, relativa à determinação do resíduo seco e do resíduo seco isento de matéria gorda.

Trituraram-se amostras de batatas fritas (5 palitos), com o auxílio de um triturador elétrico da Moulinex, e pesaram-se 3 g para uma placa de níquel, com 10g de areia do mar e uma vareta de vidro, previamente seca na estufa a +/- 105°C e arrefecida uma hora no exsiccador.

Após a pesagem, envolveu-se a amostra e a areia com o auxílio da vareta de vidro. As placas de níquel foram colocados na estufa durante 4h, passado esse tempo foram retiradas para o exsiccador para arrefecer durante 1h. Pesou-se e foram novamente para a estufa (marca MEMMERT), durante 1h e no fim foi novamente arrefecido e pesado, este procedimento foi feito até obter peso constante.

Este procedimento foi feito em triplicado para cada amostra de batatas fritas.

A determinação do calcula da humidade é obtido através da fórmula:

$$H (\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

Onde:

$m_0$  – massa, em gramas, da cápsula com areia e vareta.

$m_1$  – massa, em gramas, da cápsula com areia, vareta e toma da amostra.

$m_2$  - massa, em gramas, da cápsula com areia, vareta e toma de amostra após secagem.

O resultado é expresso em percentagem de massa (m/m).

A determinação da humidade foi efetuada no Laboratório de Carne e Pescado da Escola Superior Agrária de Beja.

### 3.1.11. – GORDURA

Utilizou-se o método descrito na NP 1613 (1979) adaptado. Este método baseia-se na extração da matéria gorda da amostra através de um solvente. Utilizou-se o equipamento SOXTEC SYSTHEM HT, unidade de aquecimento 1043 Extraction Unit com os respetivos cartuchos e copos de extração. O solvente utilizado foi o éter de petróleo.

Trituraram-se amostras de batatas fritas (5 palitos), com o auxílio de um triturador elétrico da Moulinex, e pesaram-se 3 g para os cartuchos. Os copos de extração numerados foram anteriormente arrefecidos depois de terem estado na estufa.

Com o equipamento a funcionar, colocaram-se os cartuchos com a amostra e o copo de extração, correspondente, com 50 ml de éter de petróleo e deu-se início à extração. No fim do ciclo, fez-se a evaporação e colocaram-se os copos de extração na estufa ( $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) durante 1h. Após este tempo de secagem, os copos foram colocados no exsiccador a arrefecer e foram posteriormente pesados.

Este procedimento foi feito em triplicado.

A gordura bruta, expressa em percentagem, calcula-se através da seguinte fórmula:

$$\text{G.B. (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{P} \times 100$$

Onde:

$m_1$  – massa, expressa em gramas, do copo de extração.

$m_2$  – massa, expressa em gramas, do copo de extração após extração e secagem.

P – peso da amostra (g).

Determinação realizada no Laboratório de Físico-Químicas do Centro Tecnologia dos Alimentos da Escola Superior Agrária de Beja.

### **3.1.12. – TEXTURA**

A Organização Internacional de Normalização (ISO, 1992) define textura como o conjunto das propriedades reológicas e atributos estruturais de uma alimento percebidos por meios mecânicos, tácteis e, quando apropriados, os recetores auditivos e visuais (Alvarenga, 2000).

Esta análise foi realizada num texturómetro da Stable Micro Systems, modelo TA-HDi Texture Analyser, controlado pelo programa informático Texture Expert. A amostra foi perfurada com uma sonda cilíndrica de diâmetro 2 mm, a força é registada à medida que a sonda perfura a amostra e dos valores obtidos resultará uma curva típica (força Vs tempo).

## **3.2. – Tratamento estatístico dos resultados**

Todos os tratamentos e gráficos foram elaborados pelos “software” Microsoft Excel 2013 (Microsoft Corporation, 2013) e statistica 10.0 (StatSoft Enterprise).

Os valores médios foram obtidos a partir de 3 réplicas laboratoriais de 11 amostras de cada gordura analisada. Assim, cada valor médio está associado a, pelo menos, três repetições ( $n = 3$ ). Para além das médias dos atributos foram determinados os desvios padrão, para incluir nas tabelas de resultados.

A comparação entre os valores médios obtidos nas amostras das diferentes gorduras, para um determinado parâmetro, foi feita através da elaboração de gráficos de linhas e barras no Microsoft Excel 2013.

### **3.2.1.- Análise descritiva e análise de variância**

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos para cada um dos parâmetros foi usada a estatística descritiva, através da determinação da média, desvio e erro padrão, bem como intervalo de confiança da média a 95%, por amostra. E para monitorizar a evolução da degradação dos óleos ao longo das frituras, foram efetuadas análises de variância a um fator (teste de Scheffé para comparação de médias). Os valores médios foram obtidos a partir de três amostras e, em cada amostra, foram utilizadas entre 3 réplicas laboratoriais. Assim, cada valor médio está associado a três repetições ( $n = 3$ ).



A análise em componentes principais (ACP) é aplicada no sentido de resumir um grande número de variáveis (espaço multidimensional) num espaço com poucas dimensões (2 ou 3), sem se perder muita informação. A ACP é baseada na combinação linear das variáveis experimentais (atributos medidos), com variáveis artificialmente produzidas designadas por componentes principais (CP's), que formam um espaço ortogonal. Está em causa a redução de um espaço m-dimensional (variáveis originais) num outro com menor número de dimensões, uma vez que, apenas incorpora as componentes principais significativas. A primeira componente é a que contém maior variância associada, seguindo-se a segunda e assim sucessivamente, até perfazer m-componentes, cuja soma da variância é igual à soma da variância das variáveis originais (100 %). De facto, as m-variáveis originais têm valor próprio igual a 1, “pesam” todas o mesmo, enquanto que as m-componentes têm valor próprio diferente de 1. A primeira componente é a que tem maior valor próprio, seguindo-se a segunda, e assim sucessivamente, sendo o somatório do valor próprio das m-componentes, igual ao número de variáveis utilizadas na análise. A representação gráfica das variáveis que contribuem para a explicação das componentes principais, bem como as coordenadas das amostras no plano formado pelas componentes principais (projeção das amostras no plano principal), permite reconhecer correlações existentes entre variáveis originais e estabelecer grupos de amostras com comportamento semelhante (Alvarenga, 2008).

## **CAPITULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No presente capítulo apresentam-se os resultados das análises após tratamento estatístico e faz-se a sua discussão recorrendo a gráficos de linhas com cores, cada cor correspondendo a uma gordura numa determinada temperatura, e à análise dos componentes principais.

Para melhor se diferenciar as amostras, utilizou-se a sigla “ave” para o azeite virgem extra, o “az” para o azeite e o “og” para o óleo de girassol. As temperaturas utilizadas foram 170 e 190°C e encontram-se à frente de cada sigla. Foram também registadas varias recolhas de amostra ao longo de cada processo de fritura, o número da fritura encontrando-se a seguir à temperatura. As recolhas foram feitas a cada 30 minutos, correspondentes a três frituras de 10 minutos, num total de quinze frituras (2h30 min.).

### **4.1. - Resultados obtidos para o azeite virgem, azeite e óleo de girassol**

Os resultados obtidos serão, nas alíneas seguintes, demonstrados e explicados a fim de se chegar a conclusões acerca da degradação química que o azeite virgem, o azeite e o óleo de girassol apresentam durante o processo de fritura.

#### **4.1.1- Estatística descritiva e análise de variância**

Análise estatística efetuada para a verificação de diferenças significativas entre os resultados. Nesta análise os valores médios estão associados a 3 réplicas laboratoriais de 11 amostras recolhidas de cada gordura.

As tabelas 3 a 5, representam os resultados médios, desvios padrão e os resultados da análise de variância.

**Tabela 3- Caracterização química: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de azeite virgem analisadas**

	<b>AVE inicial</b>	<b>AVE170 3f</b>	<b>AVE170 6f</b>	<b>AVE170 9f</b>	<b>AVE170 12f</b>	<b>AVE170 15f</b>	<b>AVE190 3f</b>	<b>AVE190 6f</b>	<b>AVE190 9f</b>	<b>AVE190 12f</b>	<b>AVE190 15f</b>
<b>Acidez %</b>	0,21(0,01) <sup>b</sup>	0,24(0,02) <sup>ab</sup>	0,27(0,04) <sup>ab</sup>	0,28(0,05) <sup>ab</sup>	0,32(0,01) <sup>a</sup>	0,33(0,03) <sup>a</sup>	0,21(0,01) <sup>b</sup>	0,21(0,01) <sup>b</sup>	0,25(0,02) <sup>ab</sup>	0,28(0,04) <sup>ab</sup>	0,28(0,04) <sup>ab</sup>
<b>IP meqO<sub>2</sub>/Kg</b>	6,86(0,12) <sup>d</sup>	7,63(0,12) <sup>cd</sup>	8,23(0,23) <sup>bcd</sup>	8,72(0,19) <sup>bc</sup>	9,58(0,26) <sup>b</sup>	11,20(0,24) <sup>a</sup>	3,86(0,12) <sup>e</sup>	4,70(0,69) <sup>e</sup>	4,51(0,46) <sup>e</sup>	5,27(076) <sup>e</sup>	7,24(0,51) <sup>cd</sup>
<b>K270</b>	0,14(0,00) <sup>g</sup>	0,44(0,01) <sup>f</sup>	0,57(0,01) <sup>d</sup>	0,70(0,00) <sup>i</sup>	0,81(0,00) <sup>h</sup>	0,88(0,00) <sup>b</sup>	0,47(0,01) <sup>e</sup>	0,62(0,01) <sup>c</sup>	0,71(0,01) <sup>j</sup>	0,80(0,00) <sup>h</sup>	0,96(0,01) <sup>a</sup>
<b>K232</b>	1,26(0,12) <sup>b</sup>	1,43(0,00) <sup>a</sup>	1,77(0,01) <sup>e</sup>	2,15(0,01) <sup>df</sup>	2,28(0,00) <sup>ed</sup>	2,38(0,00) <sup>ed</sup>	1,75(0,01) <sup>e</sup>	1,88(0,00) <sup>e</sup>	2,02(0,00) <sup>f</sup>	2,11(0,00) <sup>f</sup>	2,15(0,00) <sup>df</sup>
<b>Carotenos mg /Kg</b>	5,57(0,01) <sup>b</sup>	4,62(0,02) <sup>a</sup>	4,43(0,04) <sup>e</sup>	4,12(0,05) <sup>df</sup>	3,91(0,01) <sup>ed</sup>	3,57(0,03) <sup>ed</sup>	4,41(0,01) <sup>e</sup>	4,19(0,01) <sup>e</sup>	3,73(0,02) <sup>f</sup>	3,57(0,04) <sup>f</sup>	3,23(0,04) <sup>df</sup>
<b>Clorofilas mg /Kg</b>	2,48(0,03) <sup>a</sup>	1,56(0,02) <sup>b</sup>	1,30(0,00) <sup>d</sup>	1,08(0,01) <sup>c</sup>	0,92(0,01) <sup>e</sup>	0,77(0,01) <sup>f</sup>	1,22(0,09) <sup>d</sup>	0,95(0,01) <sup>e</sup>	0,70(0,02) <sup>fg</sup>	0,61(0,02) <sup>gh</sup>	0,54(0,01) <sup>h</sup>
<b>Polifenóis mg/Kg</b>	172,20(2,63) <sup>a</sup>	125,03(6,78) <sup>b</sup>	94,77(0,75) <sup>d</sup>	90,09(3,90) <sup>cd</sup>	81,91(3,20) <sup>cd</sup>	78,80(6,81) <sup>c</sup>	139,33(2,22) <sup>b</sup>	137,27(2,99) <sup>b</sup>	125,74(2,86) <sup>b</sup>	96,26(3,69) <sup>d</sup>	86,89(4,38) <sup>cd</sup>
<b>C. Polares %</b>	4,17(0,29) <sup>c</sup>	4,17(0,29) <sup>c</sup>	4,50(0,00) <sup>bc</sup>	4,67(0,29) <sup>abc</sup>	5,50(0,00) <sup>ab</sup>	5,67(0,29) <sup>a</sup>	4,83(0,29) <sup>abc</sup>	4,33(0,29) <sup>c</sup>	5,17(0,29) <sup>abc</sup>	5,17(0,29) <sup>abc</sup>	5,17(0,29) <sup>abc</sup>
<b>ORAC mmol TE /L</b>	9,50(0,16) <sup>e</sup>	9,21(0,09) <sup>de</sup>	8,82(0,10) <sup>ef</sup>	8,57(0,15) <sup>f</sup>	7,20(0,13) <sup>g</sup>	6,65(0,24) <sup>g</sup>	5,94(0,06) <sup>a</sup>	3,68(0,12) <sup>b</sup>	2,62(0,22) <sup>c</sup>	1,19(0,08) <sup>h</sup>	0,98(0,01) <sup>h</sup>
<b>TEAC mmol TE/L</b>	0,51(0,01) <sup>b</sup>	0,51(0,00) <sup>b</sup>	0,50(0,00) <sup>ab</sup>	0,50(0,00) <sup>ab</sup>	0,50(0,01) <sup>ab</sup>	0,49(0,00) <sup>ab</sup>	0,50(0,00) <sup>ab</sup>	0,50(0,00) <sup>ab</sup>	0,50(0,00) <sup>ab</sup>	0,45(0,03) <sup>ab</sup>	0,44(0,05) <sup>a</sup>
<b>Cor-L*</b>	72,18(3,04) <sup>bcd</sup>	69,72(3,01) <sup>d</sup>	70,65(4,60) <sup>cd</sup>	73,99(2,10) <sup>abcd</sup>	70,74(1,18) <sup>cd</sup>	68,87(2,88) <sup>d</sup>	73,17(2,63) <sup>abcd</sup>	75,47(1,92) <sup>abcd</sup>	82,52(0,57) <sup>a</sup>	79,88(0,66) <sup>abc</sup>	81,68(1,54) <sup>ab</sup>
<b>Cor-a*</b>	-14,95(0,92) <sup>a</sup>	-13,24(0,62) <sup>ad</sup>	-12,09(0,30) <sup>de</sup>	-11,40(0,10) <sup>de</sup>	-10,23(0,06) <sup>ce</sup>	-8,72(0,09) <sup>c</sup>	-10,14(0,12) <sup>ce</sup>	-11,25(0,77) <sup>de</sup>	-5,26(0,96) <sup>b</sup>	-5,04(0,31) <sup>b</sup>	-4,39(0,40) <sup>b</sup>
<b>Cor-b*</b>	66,48(1,06) <sup>a</sup>	53,87(2,06) <sup>b</sup>	43,16(6,14) <sup>d</sup>	37,74(2,51) <sup>de</sup>	35,33(1,55) <sup>de</sup>	32,10(1,62) <sup>e</sup>	32,88(2,25) <sup>de</sup>	33,35(3,77) <sup>de</sup>	13,49(2,15) <sup>c</sup>	12,73(0,95) <sup>c</sup>	11,41(1,47) <sup>c</sup>

<sup>a,b,c,...</sup> Médias na mesma linha com índices diferentes têm diferenças significativas para P<0,05, n=3 (teste de Scheffé)

**Legenda:** Percentagem de acidez; IP - Índice de Peróxidos; Índice espectralométrico K270; Índice espectralométrico K232; Carotenos-Carotenóides; Clorofilas; Polifenóis; C. Polares-Compostos Polares; ORAC; TEAC; Cor-L\*<sup>a</sup>\*b\*

Na tabela 3, estão presentes os resultados obtidos nas análises às amostras recolhidas de azeite virgem extra inicialmente e a cada três frituras a duas temperaturas (170 e 190°C), até um total de quinze frituras.

Observando os resultados da percentagem de acidez, é possível verificar que houve um aumento gradual na temperatura mais baixa, comparando com a amostra inicial, sendo o valor máximo atingido na 15ª fritura (0,33). A temperatura mais elevada também registou um aumento da acidez mas só a partir da 9ª fritura, aumentou até aos 0,28%. Em ambas as temperaturas, não houve registo de grandes diferenças significativas, em relação à percentagem de acidez da amostra inicial.

O azeite está apto para consumo até um valor máximo de acidez de 2,0% (Santos, 2009).

O Índice de Peróxidos (IP) também sofreu um aumento ao longo das frituras à temperatura de 170°C, o mesmo não se verificou a uma temperatura mais elevada. O valor mais alto foi 11,20 meq O<sub>2</sub>/Kg registado na 15ª fritura a 170°C, não ultrapassando o limite legislado de 20 meq O<sub>2</sub>/kg, limite que quando ultrapassado torna o azeite virgem extra impróprio para consumo. Para a temperatura de 190°C o valor registado mais baixo é o da 3ª fritura (3,86) e inferior ao da amostra que não sofreu aquecimento (6,86). Este índice registou um ligeiro aumento durante as frituras mas só ultrapassou o valor inicial na 15ª fritura. Os resultados obtidos à temperatura de 190°C são muito baixos, podendo ser um indicador do início da 2ª fase de oxidação, com a decomposição dos peróxidos.

Os resultados das leituras espectrofotométricas a 270 nm (K<sub>270</sub>), demonstram que nas duas temperaturas os valores aumentaram constantemente com o número de frituras, sendo superiores a 190°C. O valor mais elevado foi atingido na 15ª fritura a 190°C (0,96) e o mais baixo foi na 3ª fritura a 170°C (0,44), quando comparados com os 0,14 da amostra inicial, sendo as diferenças muito significativas entre as frituras. Estes resultados concordam com os respeitantes ao avanço da oxidação, uma vez que nos indicam a formação de compostos secundários da oxidação a partir da decomposição dos peróxidos.

Nos azeites virgem extra o valor limite desta absorvência é de 0,22, podendo este valor ir até a um máximo de 0,25 para o caso de azeites virgens (Santos, 2009 e Regulamento UE nº 61/2011). Pelo que, em ambas as temperaturas, os valores foram ultrapassados logo na 3ª fritura.

O mesmo aumento foi registado para as leituras do  $K_{232}$ , embora não tão acentuado. Neste caso, o valor mais elevado foi 2,38 na 15ª fritura a 170°C e o mais baixo na 3ª fritura da mesma temperatura (1,43). O valor, relacionado com o índice de peróxidos nunca ultrapassou o limite de 2,5, estabelecido para a categoria de azeite virgem extra.

Relativamente ao teor de carotenóides e clorofilas, o azeite virgem extra quando sujeito ao aquecimento sofreu um decréscimo dos valores comparando com os valores da amostra inicial. O teor de carotenóides desceu dos iniciais 5,75 mg/Kg para 3,23, valor mínimo atingido na 15ª fritura a 190°C. O teor em clorofilas da amostra inicial era de 2,48, no fim do processo de fritura apresentou o valor mínimo 0,54 mg/Kg a 190°C. Na fritura a 190°C o valor máximo atingido foi 1,22 mg/Kg para as clorofilas e 4,41 mg/Kg para os carotenóides, ambos na 3ª fritura. O decréscimo do teor de clorofilas foi muito acentuado ao longo das frituras, apresentando diferenças bastante significativas. Em relação aos carotenóides a diminuição também foi constante ao longo das frituras e com o aumento da temperatura, embora não tão acentuada como nas clorofilas.

O valor dos polifenóis totais da amostra inicial de azeite virgem extra foi de 172,20 mg/Kg. Durante o processo de fritura o teor destes compostos foi diminuindo. O valor mínimo registado para 170°C foi de 78,80 (15ª fritura) e o máximo foi de 125,03 mg/Kg (3ª fritura). A 190°C o valor mínimo também foi obtido na 15ª fritura (86,89 mg/Kg) e o máximo também na 3ª fritura (139,33 mg/Kg). Em ambas as temperaturas, quanto maior o tempo de aquecimento menor o conteúdo de compostos fenólicos obtidos. A diminuição foi bastante significativa ao longo das frituras para ambas as temperaturas. De salientar que a 190°C estes compostos apresentavam valores mais elevados que a 170°C.

A percentagem de compostos polares aumentou ligeiramente ao longo das frituras e nas duas temperaturas. O valor máximo obtido para estes compostos foi de 5,67% na 15ª fritura a 170°C, valor muito distante do máximo de 25%, permitido por lei.

O estudo da capacidade antioxidante das amostras de azeite virgem extra, resultou em valores significativamente decrescentes para o ORAC a ambas as temperaturas, sendo os valores mais baixos registados a 190°C. O valor da amostra inicial foi de 9,50 mmol TE/L, no fim do processo de fritura a 170°C o valor era de 6,65 e a 190°C era de 0,98 mmol TE/L.

Para o TEAC não se registaram alterações significativas, quando comparados com os da amostra que não sofreu aquecimento.

No estudo da cor, os valores de  $L^*$  diminuíram ligeiramente ao longo das frituras a 170°C, o mesmo não se verificou a 190°C tendo havido a esta temperatura um aumento em relação ao valor inicial. O valor mínimo de  $L^*$  a 170°C foi registado na 15ª fritura (68,87), o que se traduz num pequeno escurecimento. A 190°C o valor de  $L^*$  aumentou até à 15ª fritura, apresentando o valor de 81,68, o que significa um ligeiro aclaramento.

Em relação ao parâmetro  $a^*$ , o valor da amostra inicial é de -14,95. Nas frituras a 170°C o valor foi aumentando apresentando um máximo -8,72 na 15ª fritura perdendo a tonalidade verde. Na temperatura de 190°C, o parâmetro  $a^*$ , teve inicialmente valores mais negativos passando de -10,14 para -11,25, a partir da 9ª fritura os valores evoluíram no sentido positivo, alcançando o valor de -4,39 na última fritura. Os valores decresceram no parâmetro  $b^*$ , para esta temperatura, o máximo registado foi 33,35 na 6ª fritura e o mínimo de 11,41 na última temperatura. A 170°C o valor máximo de  $b^*$  foi 53,87 na 3ª fritura e o mínimo na 15ª fritura (32,10). Para o parâmetro  $b^*$ , houve uma descida constante em ambas as temperaturas, sendo os valores a 190°C significativamente inferiores do que a 170°C, ou seja, a perda da cor amarela foi mais acentuada a 190°C. Estes resultados estão de acordo com a diminuição do teor de pigmentos clorofilinos e carotenóides.

**Tabela 4- Caracterização química: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de azeite.**

	<b>AZ inicial</b>	<b>AZ170 3f</b>	<b>AZ170 6f</b>	<b>AZ170 9f</b>	<b>AZ170 12f</b>	<b>AZ170 15f</b>	<b>AZ190 3f</b>	<b>AZ190 6f</b>	<b>AZ190 9f</b>	<b>AZ190 12f</b>	<b>AZ190 15f</b>
<b>Acidez</b> %	0,59(0,00) <sup>a</sup>	0,56(0,01) <sup>b</sup>	0,54(0,00) <sup>d</sup>	0,54(0,01) <sup>cd</sup>	0,56(0,00) <sup>bc</sup>	0,56(0,00) <sup>b</sup>	0,56(0,01) <sup>bc</sup>	0,54(0,00) <sup>d</sup>	0,54(0,00) <sup>d</sup>	0,54(0,01) <sup>cd</sup>	0,54(0,00) <sup>d</sup>
<b>IP</b> meq O <sub>2</sub> /Kg	6,42(0,15) <sup>b</sup>	8,31(0,33) <sup>a</sup>	9,20(0,21) <sup>e</sup>	9,69(0,15) <sup>de</sup>	10,22(0,24) <sup>cd</sup>	10,42(0,12) <sup>e</sup>	4,93(0,08) <sup>f</sup>	4,54(0,04) <sup>f</sup>	4,70(0,20) <sup>f</sup>	4,45(0,03) <sup>f</sup>	4,37(0,14) <sup>f</sup>
<b>K<sub>270</sub></b>	0,34(0,01) <sup>i</sup>	0,56(0,00) <sup>h</sup>	0,68(0,01) <sup>f</sup>	0,80(0,00) <sup>e</sup>	0,87(0,01) <sup>i</sup>	1,18(0,00) <sup>a</sup>	0,58(0,01) <sup>g</sup>	0,72(0,00) <sup>e</sup>	0,78(0,00) <sup>j</sup>	0,86(0,00) <sup>j</sup>	1,15(0,01) <sup>b</sup>
<b>K<sub>232</sub></b>	1,85(0,01) <sup>g</sup>	2,09(0,00) <sup>f</sup>	2,19(0,01) <sup>e</sup>	2,37(0,00) <sup>d</sup>	2,47(0,01) <sup>e</sup>	2,46(0,00) <sup>b</sup>	2,15(0,01) <sup>a</sup>	2,33(0,00) <sup>h</sup>	2,40(0,00) <sup>i</sup>	2,49(0,00) <sup>j</sup>	2,49(0,00) <sup>j</sup>
<b>Carotenos</b> mg/Kg	1,72(0,07) <sup>a</sup>	1,34(0,12) <sup>b</sup>	1,05(0,07) <sup>d</sup>	1,01(0,03) <sup>cd</sup>	0,94(0,02) <sup>cd</sup>	0,89(0,04) <sup>cd</sup>	1,07(0,07) <sup>d</sup>	1,10(0,08) <sup>d</sup>	0,98(0,04) <sup>cd</sup>	0,81(0,02) <sup>e</sup>	0,93(0,05) <sup>cd</sup>
<b>Clorofilas</b> mg/Kg	1,06(0,10) <sup>a</sup>	0,75(0,05) <sup>b</sup>	0,61(0,06) <sup>bcd</sup>	0,54(0,07) <sup>bcd</sup>	0,41(0,01) <sup>cd</sup>	0,39(0,02) <sup>cd</sup>	0,67(0,21) <sup>bc</sup>	0,41(0,01) <sup>cd</sup>	0,41(0,04) <sup>cd</sup>	0,31(0,01) <sup>d</sup>	0,39(0,03) <sup>cd</sup>
<b>Polifenóis</b> mg/Kg	76,65(0,52) <sup>a</sup>	60,83(0,12) <sup>b</sup>	49,99(0,72) <sup>cd</sup>	44,06(1,23) <sup>d</sup>	34,02(2,23) <sup>e</sup>	28,54(0,41) <sup>ef</sup>	51,17(5,02) <sup>e</sup>	34,77(0,85) <sup>e</sup>	30,71(0,40) <sup>ef</sup>	26,62(0,34) <sup>f</sup>	24,66(1,20) <sup>f</sup>
<b>C. Polares</b> %	5,17(0,29) <sup>de</sup>	5,17(0,29) <sup>de</sup>	6,33(0,29) <sup>abc</sup>	7,17(0,29) <sup>ab</sup>	7,33(0,29) <sup>a</sup>	7,17(0,29) <sup>ab</sup>	4,83(0,29) <sup>e</sup>	5,33(0,29) <sup>cde</sup>	5,50(0,00) <sup>cde</sup>	6,17(0,29) <sup>bcd</sup>	6,33(0,29) <sup>abc</sup>
<b>ORAC</b> mmol TE/L	1,67(0,10) <sup>a</sup>	1,25(0,05) <sup>c</sup>	1,10(0,03) <sup>cd</sup>	0,87(0,05) <sup>ef</sup>	1,17(0,02) <sup>cd</sup>	0,98(0,01) <sup>de</sup>	1,09(0,09) <sup>cd</sup>	0,85(0,04) <sup>ef</sup>	0,84(0,02) <sup>ef</sup>	0,68(0,02) <sup>bf</sup>	0,55(0,08) <sup>b</sup>
<b>TEAC</b> mmol TE/L	0,47(0,06) <sup>a</sup>	0,36(0,01) <sup>b</sup>	0,29(0,01) <sup>bcd</sup>	0,27(0,00) <sup>cde</sup>	0,21(0,01) <sup>ef</sup>	0,19(0,01) <sup>f</sup>	0,33(0,01) <sup>bcd</sup>	0,24(0,02) <sup>def</sup>	0,23(0,00) <sup>def</sup>	0,22(0,01) <sup>def</sup>	0,18(0,02) <sup>f</sup>
<b>Cor-L*</b>	81,21(2,39) <sup>bc</sup>	80,91(1,33) <sup>bc</sup>	81,86(1,18) <sup>bc</sup>	78,09(2,66) <sup>ac</sup>	77,90(2,3) <sup>ac</sup>	72,16(2,00) <sup>a</sup>	83,26(3,80) <sup>bc</sup>	81,38(1,07) <sup>bc</sup>	82,12(1,63) <sup>bc</sup>	84,89(1,41) <sup>b</sup>	86,54(0,82) <sup>b</sup>
<b>Cor-a*</b>	-13,10(0,77) <sup>d</sup>	-11,22(0,34) <sup>dh</sup>	-9,92(0,34) <sup>dgh</sup>	-8,83(0,54) <sup>figh</sup>	-8,48(0,34) <sup>efgh</sup>	-7,74(0,19) <sup>efg</sup>	-5,88(2,34) <sup>cef</sup>	-5,25(0,45) <sup>bce</sup>	-3,44(0,59) <sup>abc</sup>	-2,00(0,47) <sup>ab</sup>	-0,87(0,46) <sup>a</sup>
<b>Cor-b*</b>	47,86(5,10) <sup>a</sup>	36,64(1,25) <sup>b</sup>	29,03(1,57) <sup>be</sup>	28,79(2,64) <sup>be</sup>	25,35(1,70) <sup>ce</sup>	24,38(1,14) <sup>ce</sup>	17,87(5,01) <sup>cd</sup>	13,13(1,39) <sup>df</sup>	9,56(2,08) <sup>df</sup>	5,42(1,38) <sup>f</sup>	3,02(1,22) <sup>f</sup>

<sup>a,b,c,...</sup>Médias na mesma linha com índices diferentes têm diferenças significativas para P<0,05, n=3 (teste de Scheffé).

**Legenda:** Percentagem de acidez; IP - Índice de Peróxidos; Índice espectrofotométrico K<sub>270</sub>; Índice espectrofotométrico K<sub>232</sub>; Carotenos-Carotenóides; Clorofilas; Polifenóis; C.Polares-Compostos Polares; ORAC; TEAC; Cor-L\*<sup>a</sup>\*<sup>b</sup>\*

Após realizar todas as análises às amostras de azeite, trataram-se estatisticamente todos os valores e os resultados encontram-se na tabela 4.

Analisando os resultados obtidos para a percentagem de acidez, pode concluir-se que não houve diferenças significativas nas 11 amostras ao longo das frituras nas duas temperaturas, para  $p > 0,05$ .

Relativamente aos resultados do Índice de Peróxidos (IP), a amostra de azeite que não sofreu aquecimento apresentava um valor inicial de 6,42 meq O<sub>2</sub>/Kg. Durante o processo de fritura este valor aumentou gradualmente na temperatura de 170°C. Nesta temperatura, o valor máximo obtido foi na 15ª fritura (10,42). Na temperatura de 190°C, o valor desceu para 4,93 meq O<sub>2</sub>/Kg, não havendo diferenças significativas até ao fim do processo. De acordo com o Regulamento (CE) 1384/2013, o valor máximo regulamentado para o IP, para a categoria azeite, é de 15 meq O<sub>2</sub>/Kg. Este limite não foi claramente ultrapassado, tanto na amostra inicial como nas amostras a 170°C e a 190°C.

Os valores das absorvências a 270 nm, aumentaram gradualmente ao longo das frituras a 170°C, quando comparados com a amostra inicial, registando o valor máximo de 1,18 na 15ª fritura. Não houve diferenças acentuadas na evolução deste parâmetro entre temperaturas.

A amostra inicial de azeite apresentou um valor de K<sub>232</sub> de 1,85, este valor teve um aumento gradual ao longo das frituras nas duas temperaturas. O valor máximo deste parâmetro foi alcançado na 15ª fritura a 190°C, com 2,49, e o valor mínimo foi obtido na 3ª fritura a 170°C (2,09). A evolução foi semelhante para as duas temperaturas.

Em relação aos carotenóides, registou uma tendência decrescente ao longo das frituras em ambas as temperaturas. O valor da amostra inicial (1,72) desceu na 15ª fritura até aos 0,89 e 0,93, a 170°C e 190°C, respetivamente. A mesma tendência foi registada nas clorofilas, o valor inicial da amostra (1,06) baixou para 0,39 nas duas temperaturas.

Os compostos fenólicos decresceram gradualmente ao longo do processo de fritura, de 76,65 mg/Kg (amostra inicial) para um valor mínimo de 28,54 mg/Kg a 170°C e de 24,66 mg/Kg a 190°C, na 15ª fritura.

A percentagem de composto polares nas amostras de azeite, sujeitas a análise, tiveram um comportamento geralmente crescente tanto a 170°C como a 190°C, quando comparados com os 5,17% da amostra inicial. O valor mais elevado encontra-se a 170°C,



atingindo o máximo de 7,33% na 12ª fritura. O valor mais baixo foi de 4,83% na 3ª fritura a 190°C. Concluiu-se, assim, que o limite máximo de 25% permitido por lei, não foi ultrapassado em nenhuma das amostras.

A capacidade antioxidante das amostras de azeite, foi decrescendo ao longo das frituras. O método ORAC mediu 1,67 mmol TE/L na amostra que não sofreu aquecimento e quando se iniciou a fritura a 170°C este valor desceu para 1,25 e foi até 0,98 mmol TE/L na 15ª fritura. A 190°C o comportamento foi idêntico, o valor máximo atingido foi de 1,09 na 3ª fritura e o mínimo registou-se na 15ª fritura (0,55). Este decréscimo também se verificou no método TEAC, em que os 0,47 mmol TE/L iniciais desceram até aos 0,19 a 170°C e 0,18 mmol TE/L a 190°C.

Os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , relativos à cor, tiveram uma evolução diferente com a temperatura. A alteração da cor foi notoriamente brusca na temperatura mais elevada, na qual a tendência foi crescente nos valores de  $L^*$  e  $a^*$  e decrescente em  $b^*$ . A amostra inicial apresentou um valor de 81,21 para o  $L^*$  e desceu até aos 72,16 na 15ª fritura a 170°C e subiu até 86,54 na 15ª fritura a 190°C, o que significa um ligeiro escurecimento a 170°C e um pequeno aclaramento a 190°C. Os valores do parâmetro  $a^*$  tiveram uma evolução no sentido positivo ao longo das frituras nas duas temperaturas, atingindo o valor de -0,87 na 15ª fritura a 190°C, o que significa que o azeite foi perdendo gradualmente o tom verde. O valor do parâmetro  $b^*$  da amostra inicial era de 47,86 e foi descendo durante as frituras, sendo o seu valor drasticamente reduzido durante as frituras com aquecimento mais elevado, a partir da 9ª fritura. Para o parâmetro  $b^*$ , o valor mínimo obtido foi 3,02 na 15ª fritura a 190°C, o que significa que também foi perdendo o tom amarelo.

**Tabela 5- Caracterização química: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de óleo de girassol analisadas.**

	<b>OG inicial</b>	<b>OG170 3f</b>	<b>OG170 6f</b>	<b>OG170 9f</b>	<b>OG170 12f</b>	<b>OG170 15f</b>	<b>OG190 3f</b>	<b>OG190 6f</b>	<b>OG190 9f</b>	<b>OG190 12f</b>	<b>OG190 15f</b>
<b>Acidez %</b>	0,10(0,02) <sup>a</sup>	0,07(0,02) <sup>a</sup>	0,06(0,00) <sup>a</sup>	0,06(0,00) <sup>a</sup>	0,06(0,00) <sup>a</sup>	0,07(0,02) <sup>a</sup>	0,06(0,00) <sup>a</sup>	0,08(0,00) <sup>a</sup>	0,07(0,02) <sup>a</sup>	0,08(0,02) <sup>a</sup>	0,08(0,02) <sup>a</sup>
<b>IP meq O<sub>2</sub>/Kg</b>	6,21(0,19) <sup>a</sup>	13,73(0,24) <sup>bc</sup>	14,67(0,28) <sup>b</sup>	13,09(0,52) <sup>bc</sup>	12,65(0,14) <sup>c</sup>	14,51(0,46) <sup>bc</sup>	9,24(0,23) <sup>d</sup>	9,47(0,88) <sup>d</sup>	7,96(0,42) <sup>ad</sup>	8,09(0,37) <sup>ad</sup>	9,85(0,98) <sup>d</sup>
<b>K<sub>270</sub></b>	0,97(0,01) <sup>e</sup>	1,57(0,01) <sup>h</sup>	1,90(0,02) <sup>g</sup>	2,49(0,01) <sup>a</sup>	2,28(0,05) <sup>f</sup>	2,42(0,01) <sup>b</sup>	1,48(0,00) <sup>d</sup>	1,63(0,01) <sup>h</sup>	1,84(0,02) <sup>g</sup>	2,10(0,01) <sup>c</sup>	2,25(0,00) <sup>f</sup>
<b>K<sub>232</sub></b>	2,48(0,01) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,49(0,01) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,49(0,00) <sup>a</sup>	2,50(0,00) <sup>a</sup>	2,50(0,00) <sup>a</sup>
<b>Carotenos mg/Kg</b>	0,24(0,07) <sup>a</sup>	0,15(0,02) <sup>ab</sup>	0,13(0,02) <sup>b</sup>	0,11(0,02) <sup>b</sup>	0,10(0,02) <sup>b</sup>	0,09(0,01) <sup>b</sup>	0,13(0,01) <sup>b</sup>	0,10(0,02) <sup>b</sup>	0,09(0,01) <sup>b</sup>	0,08(0,00) <sup>b</sup>	0,07(0,01) <sup>b</sup>
<b>Clorofilas mg/Kg</b>	0,15(0,00) <sup>a</sup>	0,14(0,01) <sup>ae</sup>	0,13(0,00) <sup>ae</sup>	0,12(0,01) <sup>de</sup>	0,11(0,01) <sup>bed</sup>	0,11(0,00) <sup>bed</sup>	0,13(0,01) <sup>ae</sup>	0,12(0,01) <sup>de</sup>	0,12(0,01) <sup>bde</sup>	0,10(0,00) <sup>bc</sup>	0,09(0,01) <sup>c</sup>
<b>Polifenóis mg/Kg</b>											
<b>C. Polares %</b>	8,33(0,29) <sup>b</sup>	8,83(0,29) <sup>ab</sup>	9,33(0,29) <sup>abd</sup>	10,17(0,29) <sup>cd</sup>	10,33(0,29) <sup>cd</sup>	10,83(0,29) <sup>cd</sup>	9,00(0,00) <sup>ab</sup>	9,33(0,29) <sup>abd</sup>	10,17(0,29) <sup>cd</sup>	9,83(0,29) <sup>acd</sup>	10,67(0,29) <sup>c</sup>
<b>ORAC Mmol TE/L</b>	0,72(0,01) <sup>a</sup>	0,64(0,01) <sup>d</sup>	0,62(0,00) <sup>d</sup>	0,59(0,01) <sup>d</sup>	0,49(0,01) <sup>b</sup>	0,39(0,02) <sup>c</sup>	-0,38(0,02) <sup>ef</sup>	-0,33(0,02) <sup>e</sup>	-0,38(0,01) <sup>ef</sup>	-0,40(0,02) <sup>f</sup>	-0,37(0,04) <sup>ef</sup>
<b>TEAC Mmol TE/L</b>	0,12(0,01) <sup>a</sup>	0,10(0,00) <sup>ab</sup>	0,08(0,01) <sup>b</sup>	0,08(0,01) <sup>b</sup>	0,04(0,01) <sup>c</sup>	0,01(0,01) <sup>cd</sup>	0,00(0,00) <sup>d</sup>	0,00(0,00) <sup>d</sup>	0,00(0,00) <sup>d</sup>	0,00(0,00) <sup>d</sup>	0,01(0,01) <sup>cd</sup>
<b>Cor-L*</b>	78,60(0,60) <sup>a</sup>	81,12(0,94) <sup>a</sup>	78,16(1,57) <sup>a</sup>	81,14(1,96) <sup>a</sup>	80,69(0,61) <sup>a</sup>	79,39(2,49) <sup>a</sup>	81,81(2,40) <sup>a</sup>	79,44(2,68) <sup>a</sup>	80,59(2,54) <sup>a</sup>	80,00(0,30) <sup>a</sup>	78,44(3,88) <sup>a</sup>
<b>Cor-a*</b>	-0,77(0,10) <sup>a</sup>	-0,88(0,14) <sup>a</sup>	-0,90(0,24) <sup>a</sup>	-0,94(0,37) <sup>a</sup>	-0,81(0,17) <sup>a</sup>	-0,82(0,25) <sup>a</sup>	-0,70(0,22) <sup>a</sup>	-0,52(0,20) <sup>a</sup>	-0,91(0,25) <sup>a</sup>	-0,73(0,07) <sup>a</sup>	-0,69(0,45) <sup>a</sup>
<b>Cor-b*</b>	-0,58(0,31) <sup>ab</sup>	-1,11(0,31) <sup>b</sup>	0,76(0,83) <sup>ab</sup>	-0,67(0,92) <sup>ab</sup>	-0,31(0,41) <sup>ab</sup>	0,32(0,91) <sup>ab</sup>	0,76(0,77) <sup>ab</sup>	1,34(0,74) <sup>ab</sup>	1,33(0,84) <sup>ab</sup>	1,84(0,20) <sup>ab</sup>	2,56(1,91) <sup>a</sup>

<sup>a,b,c,...</sup>Médias na mesma linha com índices diferentes têm diferenças significativas para P<0,05, n=3 (teste de Scheffé)

**Legenda:** Percentagem de acidez; IP - Índice de Peróxidos; Índice espectrofotométrico K<sub>270</sub>; Índice espectrofotométrico K<sub>232</sub>; Carotenos-Carotenóides; Clorofilas; Polifenóis; C.Polares-Compostos Polares; ORAC; TEAC; Cor-L \*a\*b\*

A tabela 5 foi elaborada com os valores médios obtidos nas análises feitas às amostras de óleo de girassol antes de ser submetido a aquecimento e durante o processo de fritura a 170°C e a 190°C.

A percentagem de acidez da amostra inicial foi de 0,10%, este valor não teve variações significativas ( $p > 0,05$ ) nas 10 amostras que sofreram aquecimento, tendo variado entre 0,06 e 0,08 para as duas temperaturas.

Relativamente ao índice de peróxidos, o valor inicial de 6,21 meq O<sub>2</sub>/Kg aumentou em ambas as temperaturas. Este índice teve um comportamento oscilante, uma vez que, subiu até à 9ª fritura, depois teve uma descida voltando a subir a partir da 12ª fritura. O valor máximo obtido a 170°C foi de 14,67 (6ª fritura) e de 9,85 a 190°C (15ª fritura). O limite máximo permitido por lei para óleos vegetais misturados e refinados é de 10 meqO<sub>2</sub>/Kg e as amostras que sofreram aquecimento a 170°C ultrapassaram claramente este limite. As leituras das absorvências a 270 nm, tiveram uma tendência crescente ao longo do processo de fritura nas duas temperaturas. O valor da amostra inicial foi de 0,97 e, quando submetido a aquecimento registou um máximo de 2,49 na 9ª fritura a 170°C e um valor mínimo de 1,48 na 3ª fritura a 190°C.

Os valores lidos pelo espectrofotómetro para o k<sub>232</sub>, não demonstram diferenças significativas para  $p > 0,05$  entre frituras e para as duas temperaturas.

A percentagem de compostos polares medidos na amostra inicial de óleo de girassol foi de 8,33%. Esta percentagem foi aumentado gradualmente ao longo das frituras. Obteve-se o valor máximo de 10,83% na 15ª fritura a 170°C. A 190°C o aumento não foi tão constante como na temperatura mais baixa; o valor máximo obtido a 190°C foi de 10,67 também na 15ª fritura. Não houve diferenças assinaláveis entre temperaturas e os valores mantiveram-se longe da percentagem máxima permitida por lei de 25%.

Não foi possível fazer a determinação do teor em compostos fenólicos totais, uma vez que o resultado foi nulo, logo na amostra inicial, antes de se iniciar o processo de fritura. Este resultado deve-se ao facto de o óleo de girassol ser refinado e estes compostos serem destruídos durante o processo.

A avaliação da capacidade antioxidante das amostras de óleo de girassol pelos métodos ORAC e TEAC não obteve resultados plausíveis a 190°C, chegando mesmo a obter-se resultados negativos como consequência de os valores não atingirem o limite mínimo

detetável pelo aparelho. A 170°C, embora os valores sejam baixos, observa-se uma diminuição da capacidade antioxidante ao longo do número de frituras para ambos os métodos.

No estudo da cor, os valores de L não demonstram diferenças significativas entre as amostras analisadas ( $p > 0,05$ ). O mesmo se verifica ao analisar os valores do parâmetro  $a^*$ . Apesar de não haver diferenças significativas, a 170°C houve um ligeiro aumento do tom verde ao longo das frituras. A 190°C não houve uma variação linear dos valores. No parâmetro  $b^*$  houve diferenças bastante significativas, principalmente a 190°C, passando do valor de -0,58 na amostra inicial para 2,56 na 15ª fritura, o que se traduz numa intensificação da cor amarela. O mesmo sucedeu a 170°C mas de maneira muito ligeira e inconstante. De realçar o facto de os valores registados serem muito baixos, uma vez que o óleo de girassol, por ser refinado, praticamente não tem cor. Assim, as alterações verificadas de intensificação da cor resultam, provavelmente, de reações de degradação do óleo, como por exemplo, da formação de compostos polares ou da solubilização de compostos corados lipossolúveis das batatas.

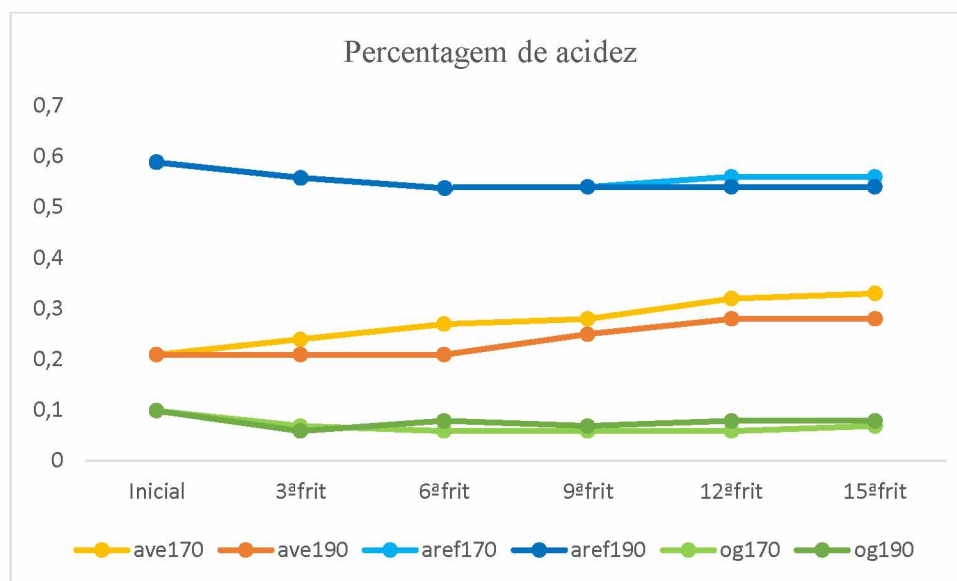
#### **4.1.2.- Comparação dos resultados obtidos, em cada análise, através de gráficos.**

Após a análise dos valores obtidos para cada gordura individualmente, é importante comparar a evolução das diferentes amostras entre si para cada parâmetro.

Assim, para facilitar a comparação foram elaborados gráficos lineares com base nos valores médios obtidos de 3 réplicas de cada parâmetro analisado.

### **PERCENTAGEM DE ACIDEZ**

Os resultados, médios, obtidos permitiram realizar o gráfico relativo à percentagem de acidez dos três tipos de gorduras utilizados.



**Figura 9- Comparação da percentagem de acidez das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em percentagem.**

Relativamente à evolução da percentagem de acidez durante o processo de fritura (figura 9) verificou-se que não houve alterações significativas, em relação ao valor inicial de cada uma sendo a sua evolução ao longo das 15 frituras semelhante para as duas temperaturas. Estes resultados significam que nenhuma das gorduras analisadas sofreu uma reação de hidrólise considerável, o que está de acordo com os resultados obtidos por Casal *et al.* (2010) que obteve um aumento da percentagem de acidez de 0,2 para 0,6% em 27 horas de fritura de batatas com azeite virgem extra a 170°C.

Pokorny (1998) refere que a reação de hidrólise ocorre quando a água do alimento entra em contacto com o óleo de fritura (normalmente entre 130° e 200°C). No entanto, a estas temperaturas a água transforma-se em vapor e evapora, tanto mais depressa quanto mais elevada for a temperatura. Assim, verifica-se que a reação de hidrólise dar-se-á mais facilmente quando a temperatura de fritura é mais baixa, o que está de acordo com o gráfico apresentado em que se observa uma percentagem de acidez ligeiramente superior na fritura a 170°C. Esta diferença é mais notória no ave, seguindo-se o az a partir da 9ª fritura. O facto de a temperatura baixar no momento em que se colocam as batatas e demorar alguns minutos a atingir a temperatura pretendida também favorece esta reação. No óleo de girassol a quantidade de ácidos gordos livres é praticamente inexistente, uma vez que são retirados durante a refinação, na etapa de neutralização.

## ÍNDICE DE PERÓXIDOS

Após determinação do IP, realizou-se o gráfico seguinte para comparar os resultados dos três tipos de gorduras utilizados.

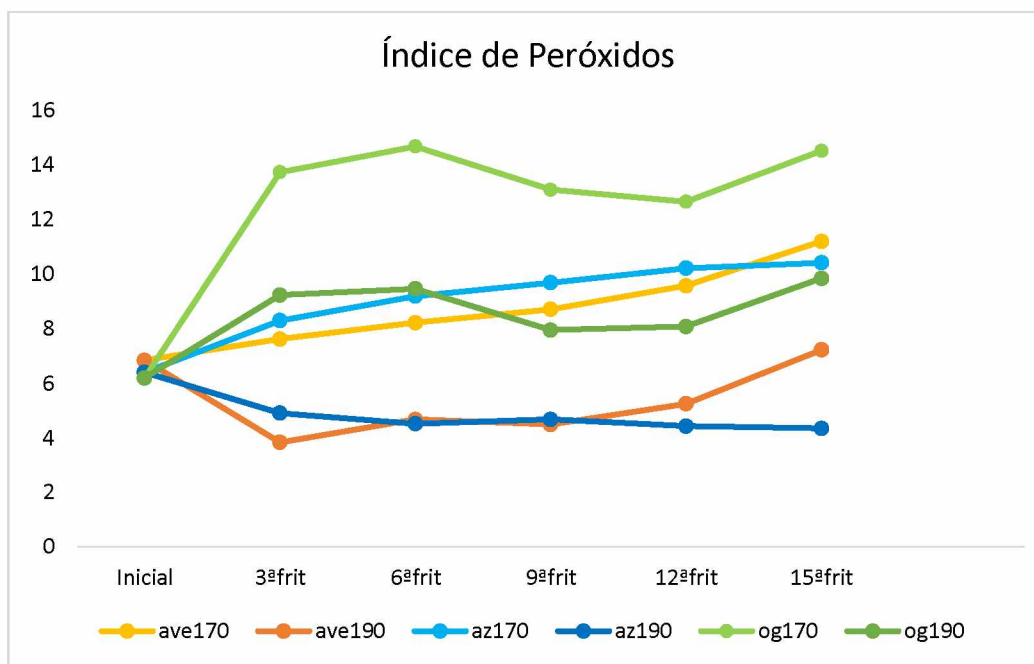


Figura 10- Comparação do índice de peróxidos das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em meq O<sub>2</sub>/kg.

Ao observar a figura 10, relativa ao índice de peróxidos, verifica-se que, sendo o valor inicial muito semelhante para todas as amostras, a gordura que sofreu um maior aumento deste índice, apesar da evolução ao longo das frituras não ser linear, foi o óleo de girassol (og), principalmente à temperatura de 170°C. Este comportamento está de acordo com Choe *et al* (2007), quando referem que o comportamento dos hidroperóxidos não é estável durante a fritura por estes compostos serem instáveis. Não se verificaram diferenças tão acentuadas entre as amostras de azeite virgem extra (ave) e de azeite (az). De realçar o facto de, para todas as gorduras, o aumento do índice de peróxidos ter sido mais acentuado a 170°C do que a 190°C.

Karakaya & Şimşek (2011) observaram um decréscimo do valor do índice de peróxidos em azeites utilizados no processo de fritura logo ao fim de 25 minutos, pois os hidroperóxidos conjugados são decompostos em produtos secundários de oxidação, que são moléculas com menores massas moleculares, algumas delas voláteis e responsáveis pelo cheiro a ranço (e.g. aldeídos, cetonas e ácidos gordos de cadeia curta). Deste modo,

e segundo Morales *et al* (1997), não existe uma boa correlação do Índice de Peróxidos com a estabilidade oxidativa dos azeites, sendo necessário também o estudo dos compostos secundários de oxidação, por exemplo, pela absorvência no ultravioleta a 270 nm (índice espectrofotométrico) (Carapinha, 2012).

O facto de a reação de oxidação ser mais intensa quanto mais elevada for a temperatura de fritura (Choe *et al*, 2007), justifica o facto de a 190°C o valor do índice de peróxidos (IP) ser inferior, apesar de continuarem a formar-se enquanto decorre o processo de fritura. De acordo com os mesmos autores, durante a fritura ocorrem simultaneamente reações de polimerização dos ácidos gordos dos triacilgliceróis e dos peróxidos, tanto mais acelerada quanto mais elevada for a temperatura, o que contribui para o valor mais baixo de IP encontrado para todas as gorduras analisadas a 190°C em comparação com a temperatura de 170°C.

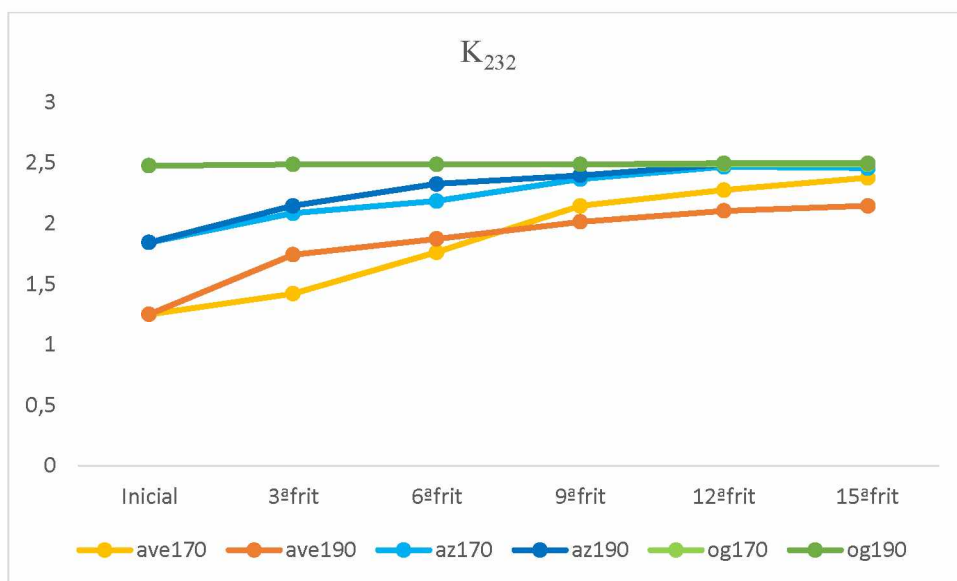
Segundo o Regulamento (UE) n.º1348/2013, o índice de peróxidos do azeite virgem extra não deve ultrapassar os 20 meq O<sub>2</sub>/ kg e o azeite 15 meq O<sub>2</sub>/kg, para serem considerados próprios para consumo e esses limites não foram ultrapassados nos resultados obtidos.

Segundo o Dec-lei n.º 106/2005, de 29 de Junho, o índice de peróxidos para óleos refinados não pode ultrapassar os 10 meqO<sub>2</sub>/kg. Este limite foi ultrapassado na amostra de OG a 170°C, logo na 3ª fritura.

### **ÍNDICES ESPECTROFOTOMÉTRICOS (K232 e K270)**

A leitura do valor das absorvências em determinados comprimentos de onda na região do ultra-violeta, permitem determinar o estado de oxidação das gorduras insaturadas, recorrendo à quantificação de produtos primários e secundários da oxidação.

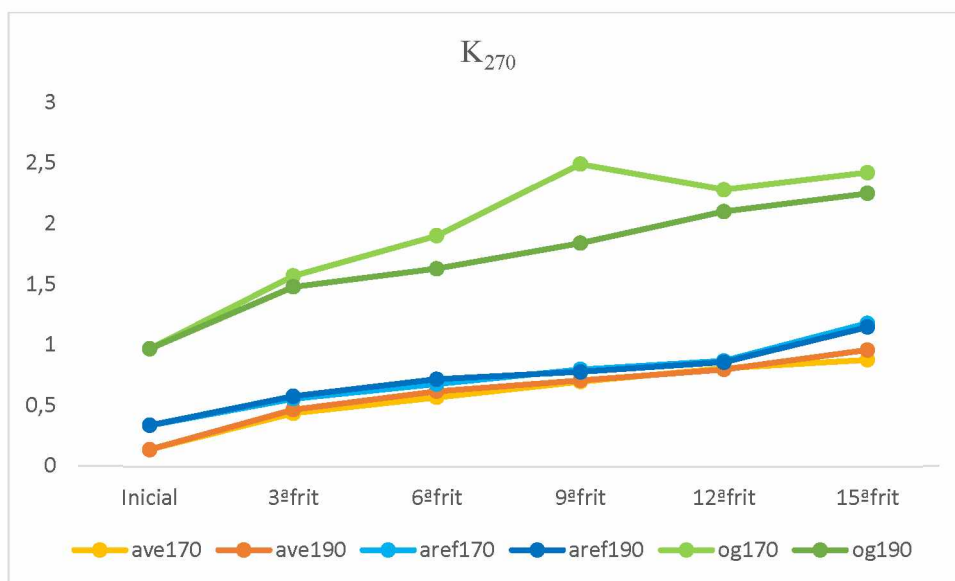
A comparação dos resultados obtidos para estes índices espectrofotométricos estão representados nos gráficos seguintes.



**Figura 11- Comparação do  $K_{232}$  das três gorduras, nas diferentes temperaturas.**

Relativamente aos valores de  $K_{232}$  (figura 11), houve um aumento ao longo das frituras nas amostras de azeite virgem extra e de azeite para ambas as temperaturas, o mesmo não se verificou no óleo de girassol, que se manteve constante. Este aumento pode ser consequência da formação de dienos conjugados de ácidos gordos polinsaturados que são produtos da reação das primeiras etapas da oxidação e absorvem neste comprimento de onda (Dobarganes e MárquezRuiz, 1996; Sadoudi *et al.*, 2014). O aumento deste índice foi mais acentuado até à 9ª fritura tendo depois tendência para estabilizar. A variação foi superior nas amostras de azeite virgem extra, principalmente a 170°C, atingido, praticamente, na 15ª fritura, o limite máximo permitido pela legislação para esta categoria que é de 2,50 (Regulamento (UE) nº 1348/2013). Para as classificações azeite e óleo vegetal refinado não existem limites estabelecidos. Este facto poderá significar o início da formação de outros compostos da oxidação (compostos secundários), o que também justificaria o valor mais baixo registado no azeite virgem extra, a partir da 9ª fritura a 190°C, uma vez que, a temperaturas mais elevadas a reação de oxidação é acelerada (Choe *et al.*, 2007). Os mesmos autores referem também o facto de a formação de uma camada de vapor na superfície do óleo ou de fritura, como consequência da evaporação da água dos alimentos, proteger o óleo do contacto com o oxigénio e, assim, desacelerar a reação de oxidação. Ainda, de acordo com Carapinha (2012), o patamar que se forma a partir de um determinado tempo de fritura pode ter origem num equilíbrio de compostos primários de oxidação formados, ou seja, o teor de compostos primários que se formam é praticamente o mesmo dos compostos que se decompõem e dão origem aos produtos secundários de oxidação.





**Figura 12- Comparação do  $k_{270}$  das três gorduras, nas diferentes temperaturas.**

No gráfico da figura 12, observa-se o comportamento do valor de  $K_{270}$  ao longo das frituras para as três amostras e nas duas temperaturas analisadas. Em todas as gorduras houve um aumento gradual, estando este aumento relacionado com a formação de produtos secundários de oxidação como aldeídos e cetonas e de trienos conjugados (De Marco *et al.*, 2007), responsáveis pela alteração das características organolépticas das gorduras, como por ex.º o cheiro e sabor a ranço ou a peixe, dependendo do nº de frituras e do óleo utilizado (Choe *et al.*, 2007; Pokorny, 1989). Choe *et al.* (2007), referem ainda o facto de a temperatura de fritura não ter muita influência na formação destes compostos, o que se pode comprovar pelos resultados obtidos neste ensaio, uma vez que, apesar da formação destes compostos secundários da oxidação ter aumentado com o número de frituras, não houve uma diferença significativa entre temperaturas, atingindo todas as gorduras um valor próximo para as duas temperaturas no final do ciclo de frituras.

Casal, *et al.* (2010), num ensaio de fritura de batatas realizado a 170°C durante 27 horas obteve valores semelhantes aos do presente ensaio. Assim, os autores obtiveram uma variação entre 0,20 e 1,02 para o azeite virgem extra, entre 0,33 e 1,06 para o azeite e entre 1,10 e 2,51 para o óleo vegetal constituído essencialmente por óleo de girassol. Apesar da variação no ensaio dos referidos autores ser o resultado de 27 horas de fritura e o presente ensaio ter uma duração de apenas 2 horas e 30 minutos (15 frituras de 10 minutos), verifica-se que Casal *et al.* (2010) obteve o maior aumento logo na primeira medição, ao fim de 3 horas de fritura, obtendo os resultados de 0,90, 1,06 e 1,99 para o azeite virgem extra, azeite e óleo vegetal, respetivamente.

De acordo com o Regulamento n.º 1348/2013, o valor máximo de  $k_{270}$  para o azeite virgem extra é de 0,22 e para o azeite é de 0,90. Através dos resultados obtidos para estas duas gorduras, é possível verificar que no fim do processo de fritura a 170°C e 190°C os valores legais foram ultrapassados. No entanto, enquanto que, para o azeite o limite máximo só foi ultrapassado na 15ª fritura, para o azeite virgem extra, o valor foi ultrapassado logo na 3ª fritura, para ambas as temperaturas.

Apesar de não haver um limite estabelecido para os óleos vegetais refinados, o óleo de girassol foi o que apresentou um valor mais elevado e um maior aumento na formação destes compostos.

Pode concluir-se que estas gorduras apresentaram uma degradação oxidativa acentuada.

## PIGMENTOS CLOROFILINOS E CAROTENÓIDES

Para comparação dos valores médios obtidos para os pigmentos clorofilinos e carotenóides, elaboraram-se os gráficos que se seguem.

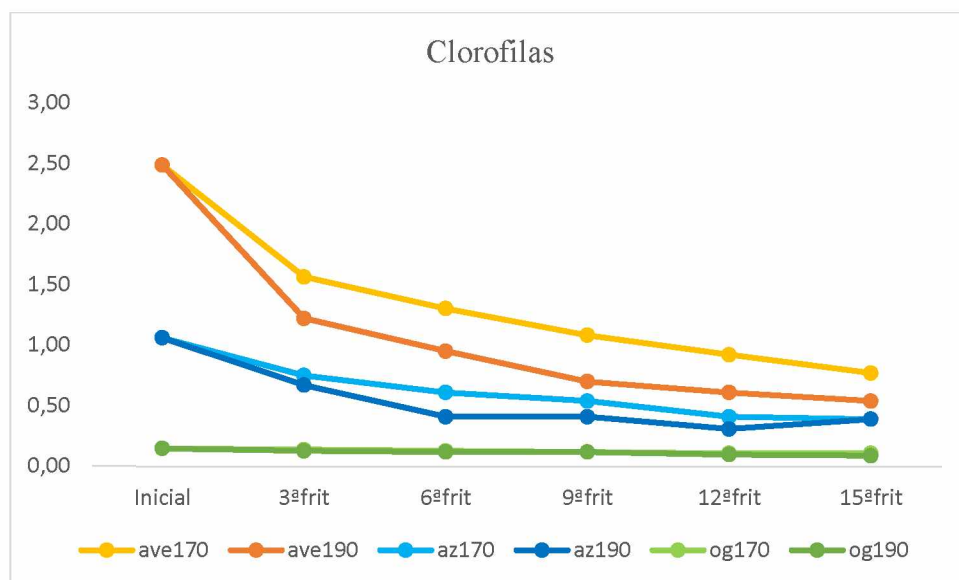
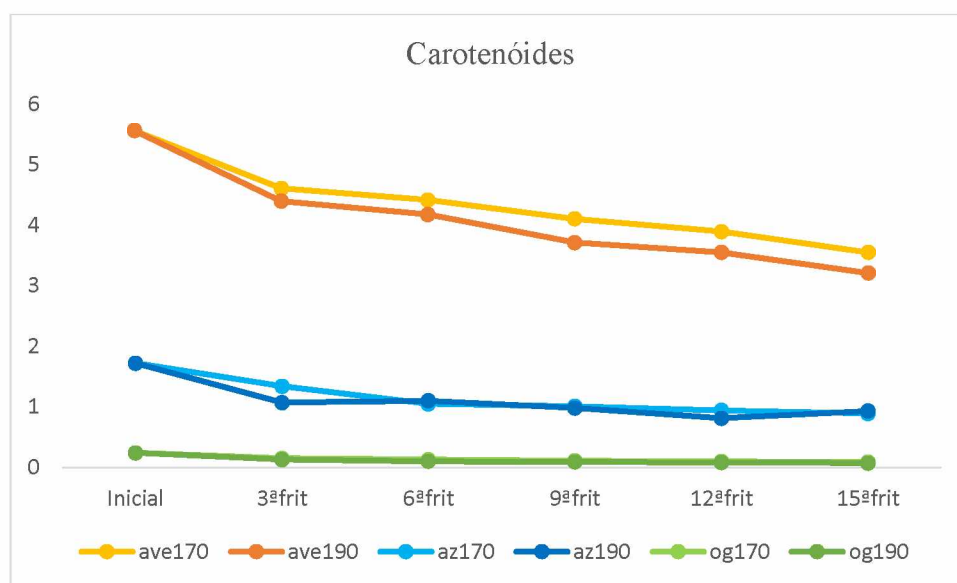


Figura 13- Comparação das clorofilas das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mg/Kg.

Os valores apresentados na figura 13, mostram que o ave é a amostra que apresenta um teor de clorofila mais elevado para ambas as temperaturas tanto na amostra inicial como na 15ª fritura. No entanto, nesta amostra, a diminuição deste conteúdo foi também mais

acentuada, uma vez que, no final do ciclo de frituras a diferença do teor de clorofila entre gorduras era muito inferior ao verificado nas amostras iniciais. As amostras de az e de og, por serem parcialmente e totalmente refinadas, respectivamente, apresentaram, nas amostras iniciais um conteúdo em clorofila muito inferior ao do ave, sendo no óleo de girassol praticamente inexistente. A destruição da clorofila foi rápida e mais acentuada a 190°C, dando-se a maior descida do conteúdo entre o valor da amostra inicial e a 3ª fritura.



**Figura 14-** Comparação dos carotenóides das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mg/Kg.

De acordo com a figura 14, os valores dos carotenóides desceram ao longo das frituras em ambas as temperaturas, mas menos do que em relação aos pigmentos clorofilinos. O azeite virgem extra apresentou um teor significativamente mais elevado em carotenos (maioritariamente  $\beta$ -caroteno), do que as amostras de azeite e de óleo vegetal, tanto no início como no final das 15 frituras. Tal como para as clorofilas a diminuição do conteúdo foi mais acentuada logo no início do ciclo de frituras. A degradação foi ligeiramente mais acentuada a 190°C do que a 170°C, especialmente para o azeite virgem extra. Para o azeite e óleo de girassol, devido ao processo de refinação, o conteúdo foi muito inferior, próximo de zero no óleo de girassol o que se reflete na pequena variação ao longo das frituras e entre temperaturas.

Os carotenóides são compostos lipossolúveis sensíveis à luz e ao oxigénio. Na ausência destes fatores, os carotenóides são estáveis nos alimentos, mesmo a temperaturas

elevadas. A sua degradação é acelerada pelos radicais livres que se formam durante a oxidação lipídica (Silva L. M., 2008).

Casal *et al.* (2010), estudando a estabilidade do azeite virgem sob condições de fritura de imersão (170°C, com frituras até 27h), observaram uma diminuição no teor de carotenóides muito semelhante ao encontrado no presente ensaio: uma variação entre o valor inicial de 5,2 mg/Kg e 3,0 mg/Kg no final, sendo a queda mais acentuada logo após a primeira medição às 3 horas de fritura (3,7 mg/Kg). O azeite, com um valor inicial muito semelhante ao deste ensaio (1,6 mg/Kg) apresentou uma descida para 1,3 mg/Kg na 3ª hora e depois uma ligeira subida até ao final, provavelmente devido à passagem destes compostos das batatas para o azeite. O óleo vegetal também apresentou um valor inicial muito baixo (0,23 mg/Kg) e nulo nas medições seguintes.

De realçar a importância dos carotenos na alimentação devido à sua atividade como provitamina A.

## COR

Através dos valores médios obtidos para os parâmetros L\*, a\*, b\* realizaram-se gráficos de comparação entre o ave, o az e o og.

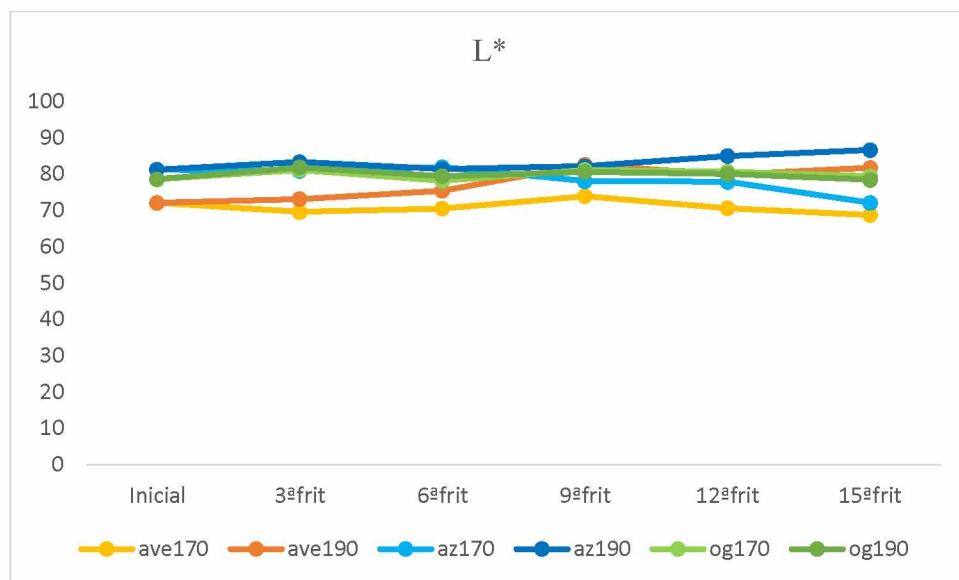


Figura 15- Comparação da luminosidade das três gorduras, nas diferentes temperaturas.

Ao observar o gráfico relativo ao parâmetro L\* (luminosidade) (figura 15), é possível verificar que esta não foi muito afetada pelo número de frituras nem pelas diferentes



temperaturas nas três amostras. No entanto, os valores foram ligeiramente superiores a 190°C, nas amostras de azeite virgem extra e de azeite, sendo os menores valores registados no azeite virgem extra a 170°C, talvez devido ao facto de apresentar um maior conteúdo em compostos corados.

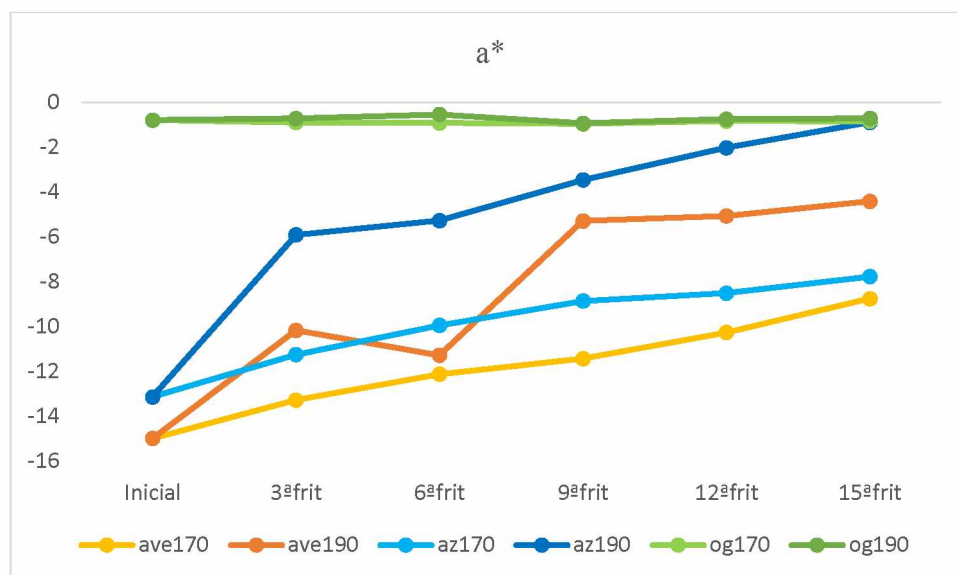
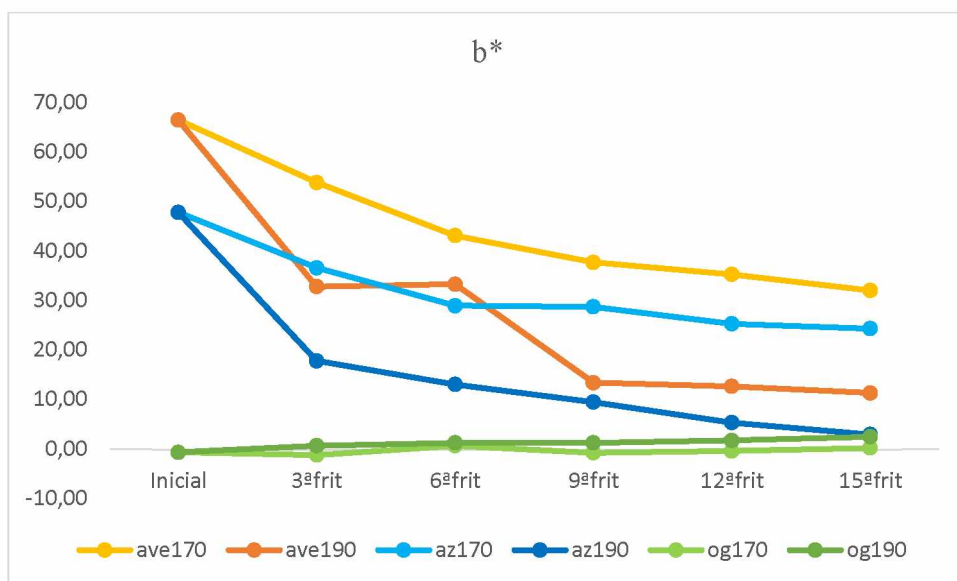


Figura 16- Comparação do parâmetro  $a^*$  da cor das três gorduras, nas diferentes temperaturas.

De acordo com o gráfico da figura 16, os valores encontrados para  $a^*$  são todos negativos ( $-a^*$ ), indicativos da presença da tonalidade verde, fato que pode ser explicado pela coloração esverdeada do ave promovida pelos pigmentos clorofilinos. Verificou-se uma diminuição dessa tonalidade ao longo das frituras, sendo a perda bastante mais acentuada a 190°C. Mais uma vez, para o og não se verificou qualquer variação com o número de frituras nem com a temperatura por ser uma gordura praticamente incolor, devido ao processo de refinação. As amostras que apresentam um tom mais verde no final das frituras são as de ave e az, sujeitas a uma temperatura de 170°C. No entanto, a 190°C a perda de cor foi mais acentuada na amostra de azeite do que na de azeite virgem extra.



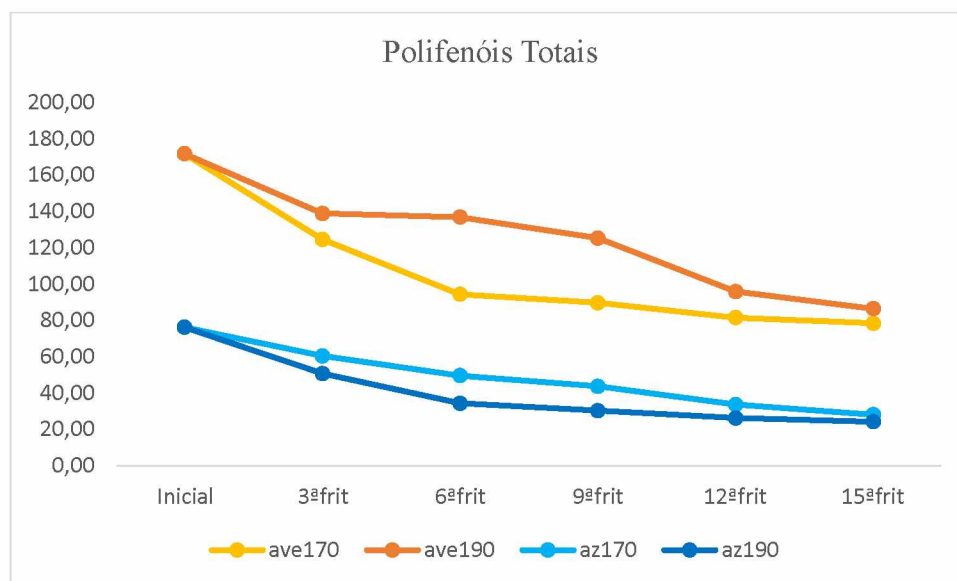
**Figura 17- Comparação do parâmetro  $b^*$  da cor das três gorduras, nas diferentes temperaturas.**

Na figura 17, verifica-se que a tonalidade mais presente foi o amarelo ( $+b^*$ ) registrada, no final das 15 frituras nas amostras ave e az a 170°C., Registou-se uma diminuição deste valor ao longo das frituras e bastante mais acentuada a 190°C, enfraquecendo essa tonalidade. As amostras de og mantiveram-se perto do zero, confirmando a ausência de pigmentos, chegando uma das amostras a obter um valor de  $b^*$  ligeiramente negativo. Estes valores podem ser justificados pela relação que têm com o teor de pigmentos das amostras.

Melgosa, et al. (2004), estudaram 1700 amostras de azeite virgem com a finalidade de propor uma escala uniforme da cor para os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Os valores médios obtidos foram 85,40 para o  $L^*$ , - 1,20 para o  $a^*$  e 84,90 para o  $b^*$ .

## COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

Através dos valores médios obtidos na determinação do teor em compostos fenólicos totais, elaborou-se o seguinte gráfico.



**Figura 18- Comparação dos compostos fenólicos totais das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mg/Kg.**

De acordo com a figura 18, verifica-se que a amostra de ave apresenta valores de compostos fenólicos totais consideravelmente superiores aos da amostra de azeite devido à perda durante o processo de refinação. Uma vez que estes compostos atuam como antioxidantes, protegendo a gordura da oxidação por se oxidarem preferencialmente em relação aos ácidos gordos insaturados, a diminuição de polifenóis foi constante e acentuada ao longo das frituras para ambas as temperaturas. Ao contrário do que era de esperar, o ave apresentou uma degradação mais acentuada dos compostos fenólicos à temperatura inferior de 170°C.

Não foi possível analisar o óleo de girassol por ter apresentado um conteúdo nulo em compostos fenólicos totais para o método utilizado.

O teor de polifenóis pode oscilar entre 50 e 200mg/kg, embora se possa encontrar azeites que chegam a ter 1000 mg/kg, dependendo da cultivar de azeitona e do estado de maturação dos frutos (Santos, 2009).

Pellegrini *et al.* (2003), relataram dados sobre o conteúdo de polifenóis em azeite virgem extra, azeite virgem e azeite refinado de 73-265 mg/Kg, 14-24 mg/Kg e 4 mg/Kg, respetivamente. Samaniego *et al.*, citados por Marfil & Giménez (2011), obtiveram um teor de polifenóis em azeites virgens de 1085,92-1.406,40 mg/kg de azeite. Valavanidis *et al.*, citados por Marfil & Giménez (2011), analisaram o teor de compostos fenólicos totais em diferentes óleos comestíveis e obtiveram valores de 170-210 mg/kg em azeite

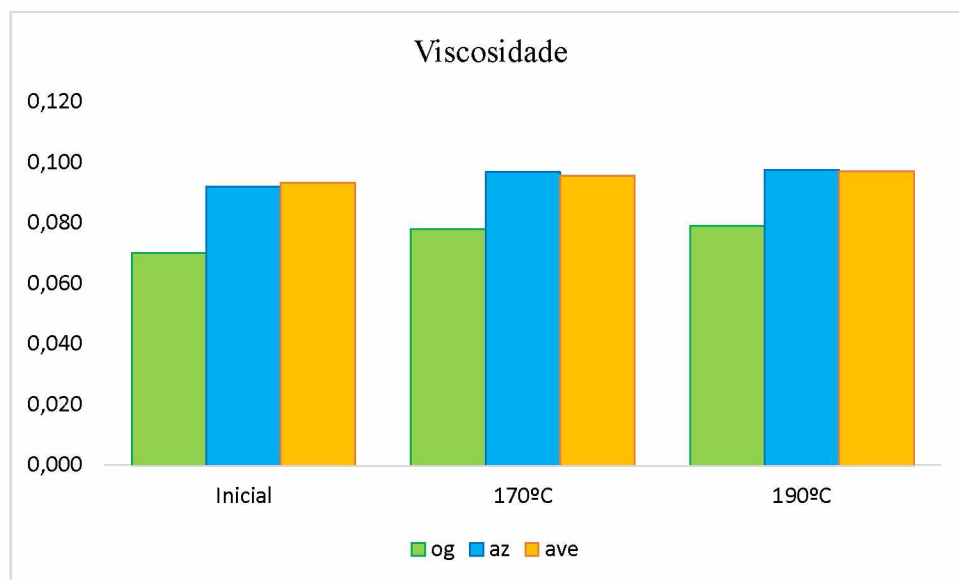
virgem extra, 60-80 mg / kg em óleo de soja, 3-4 mg / kg em óleo de girassol, e menos de 1 mg / kg em óleo de milho. Todos estes valores apresentados foram analisados em amostras não sujeitas ao processo de fritura.

No presente ensaio, o valor de compostos fenólicos da amostra de ave inicial é relativamente baixo por ser proveniente da cultivar galega vulgar, que possui naturalmente um teor baixo destes compostos.

Os compostos fenólicos contribuem para as propriedades nutricionais, de saúde e sensoriais da azeitona e do azeite virgem, sendo responsáveis nomeadamente pelo sabor amargo e picante de alguns azeites virgens.

## VISCOSIDADE

A reações de oxidação, saturação e polimerização dos ácidos gordos, consequência da presença de oxigénio e das elevadas temperaturas aumentam a viscosidade do meio de fritura (Blumenthal, 1991).



**Figura 19-** Comparação da viscosidade das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em Pa.s.

De acordo com a figura 19, verifica-se que o og possui uma viscosidade inferior às amostras de ave e az por ser um produto com um superior conteúdo em ácidos gordos polinsaturados. As amostras de ave e de azeite az possuem uma viscosidade semelhante por procederem ambas da azeitona, com uma composição em ácidos gordos menos insaturada. A temperatura e o tempo de fritura não influenciaram significativamente a



viscosidade das três gorduras mas observou-se, no entanto, um ligeiro aumento tanto com a temperatura como com o tempo, o que pode indicar a possível existência de algumas reações de saturação e polimerização durante a fritura. Este resultado foi mais evidente no óleo de girassol e menos no azeite virgem extra. De realçar que nesta tabela se apresentam apenas os valores iniciais e o final, na 15ª fritura, em cada uma das temperaturas analisadas.

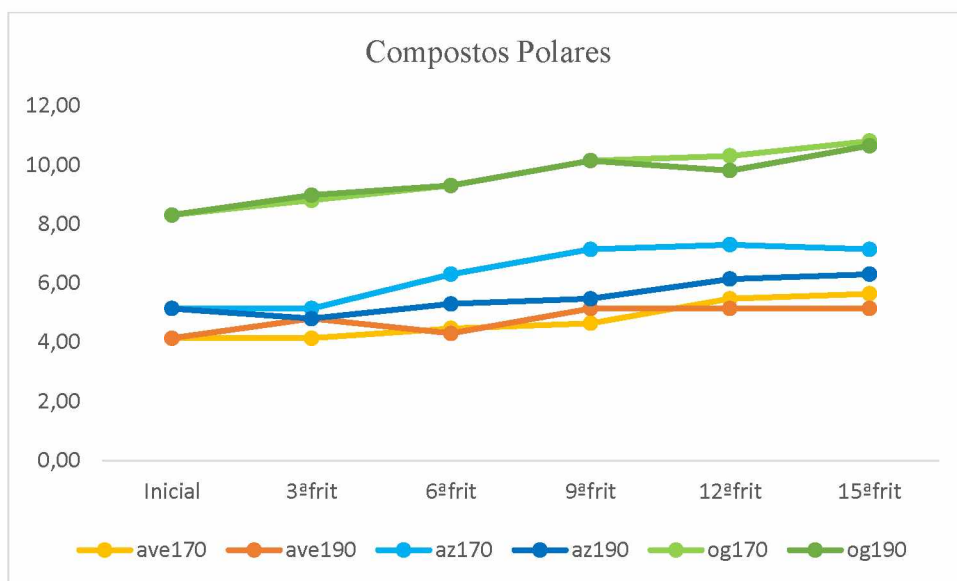
A viscosidade dos óleos frescos e óleos usados na fritura é muito semelhante, o que parece indicar que este parâmetro mostra sensibilidade insuficiente para discriminar entre amostras de óleo com um diferente grau de oxidação. Na verdade, este parâmetro está intimamente relacionado com o teor de triacilglicerois polimerizados (Gertz , 2000), que mostra pequenos aumentos durante a fritura contínua ( Sebedio *et al.*, 1996).

Num estudo feito por Navas et al. (2007), o óleo de girassol foi utilizado para frituras a 175°C, durante 16h e 15 minutos. Os resultados obtidos para a viscosidade da amostra que não sofreu aquecimento foi de 0,048 e de 0,052 Pa.s. na amostra final.

## **COMPOSTOS POLARES**

Os compostos polares surgem como resultado da degradação dos óleos de fritura, dando origem a compostos potencialmente prejudiciais à saúde, resultantes, principalmente, das reações de oxidação e polimerização. São assim uma das principais análises a realizar aos óleos de fritura, estando legislado o limite máximo de 25% (m/m).

Após medição dos compostos polares de todas as amostras em estudo, foi possível elaborar o gráfico seguinte.



**Figura 20-** Comparação dos compostos polares das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em percentagem.

Analisando a figura 20, pode afirmar-se que o limite máximo legislado não foi ultrapassado em nenhuma das gorduras analisadas, mantendo-se os valores baixos até ao final do ciclo de frituras. Os valores dos compostos polares das amostras de og são superiores aos observados para ave e az. Relativamente ao ave, as amostras sujeitas a fritura têm valores de CP ligeiramente inferiores às de az. Verificam-se, no entanto, valores ligeiramente superiores a 170°C do que a 190°C para todas as amostras.

Casal *et al.* (2010), estudando a estabilidade do azeite virgem sob condições de fritura de imersão (170°C, com frituras até 27h), obtiveram resultados idênticos na percentagem de compostos polares, com tendência crescente durante as sucessivas frituras, tendo sido atingido o máximo de 25% ou ligeiramente ultrapassado nas amostras de azeite e óleo vegetal, só no final das 27 horas do ensaio. No final da 3ª hora de fritura o valor era de 7,5% para o azeite virgem extra e 8,0 % para o azeite, valores próximos dos do presente ensaio. A maior diferença registou-se no óleo de girassol. No ensaio de Casal *et al* (2010), o valor medido para o óleo vegetal foi de 17,5%, enquanto que o valor atingido na amostra de óleo de girassol em estudo foi de 10,7%, o que terá, provavelmente, a ver com a diferente composição dos óleos.

Num estudo com o objetivo de determinar a fração polar, feito por Cuesta e Sánchez-Muniz (1998), com frituras de batatas em óleo de girassol a 180°C, os valores encontrados após a décima, trigésima, quinquagésima e sexagésima frituras, num total

de 18h e 30 minutos, a percentagem da fração polar do óleo apresentou um valor inicial de 3,75 % e um aumento para 11,05% , 17,29 % , 24,13 % e 27,28 %, respetivamente.

## CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

Os métodos utilizados neste ensaio para avaliar a capacidade antioxidante das diferentes amostras foram o ORAC e o TEAC.

### ORAC

Com os resultados médios obtidos realizou-se o gráfico comparativo das amostras em análise.

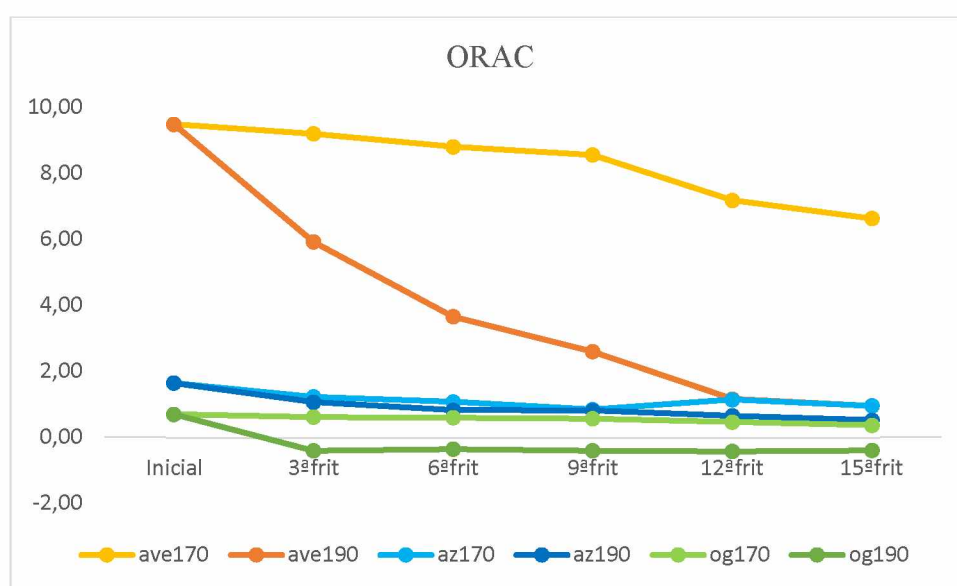


Figura 21- Comparação da atividade antioxidante (ORAC) das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mmol TE/L.

Analisando o gráfico (figura 21), é possível verificar que a capacidade antioxidante do ave foi a amostra que apresentou inicialmente valores significativamente superiores às outras duas amostras. Tanto as amostras de az como as de og apresentaram valores muito baixos, provavelmente devido ao facto de possuírem um conteúdo bastante inferior em compostos antioxidantes.

Os resultados obtidos demonstram que a temperatura e o tempo de exposição ao aquecimento influenciaram negativamente a capacidade antioxidante do ave e que a 190°C a diminuição da capacidade antioxidante foi muito acentuada, aproximando-se de zero na 15ª fritura. A amostra que melhor resistiu à diminuição da capacidade

antioxidante foi a de azeite virgem extra a 170°C, mantendo um valor de 6,65 mmol TE/L, no final do ciclo de frituras.

Ninfali, *et al.* (2001), estudaram a capacidade antioxidante de várias amostras de azeite virgem que não sofreram aquecimento, provenientes de diferentes regiões de produção e o valor obtido mais elevado pelo método ORAC foi de  $6,20 \pm 0,31$  mmol TE/L. Este valor é inferior ao valor obtido para a amostra de ave em estudo ( $9,50 \pm 0,16$ ).

Sanchez, *et al.* (2007), realizaram pesquisas da capacidade antioxidante em amostras de azeite virgem em diferentes anos de colheita e obtiveram um valor máximo de capacidade antioxidante pelo método ORAC de 4,97 e um mínimo de 1,46 mmol TE/L. Também Szydłowska-Czerniak, *et al.* (2007), estudaram a capacidade antioxidante pelo mesmo método em diferentes tipos de azeite. Para o azeite virgem extra obtiveram valores de  $9,02 \pm 4,45$  e de  $9,49 \pm 5,55$  e para o azeite  $5,90 \pm 4,24$  e  $5,86 \pm 8,82$ , estando estes valores muito próximos dos obtidos nas amostras iniciais de ave mas muito diferentes dos da amostra de az.

## TEAC

Com os resultados médios obtidos através do método TEAC, realizou-se o gráfico comparativo das amostras em análise.

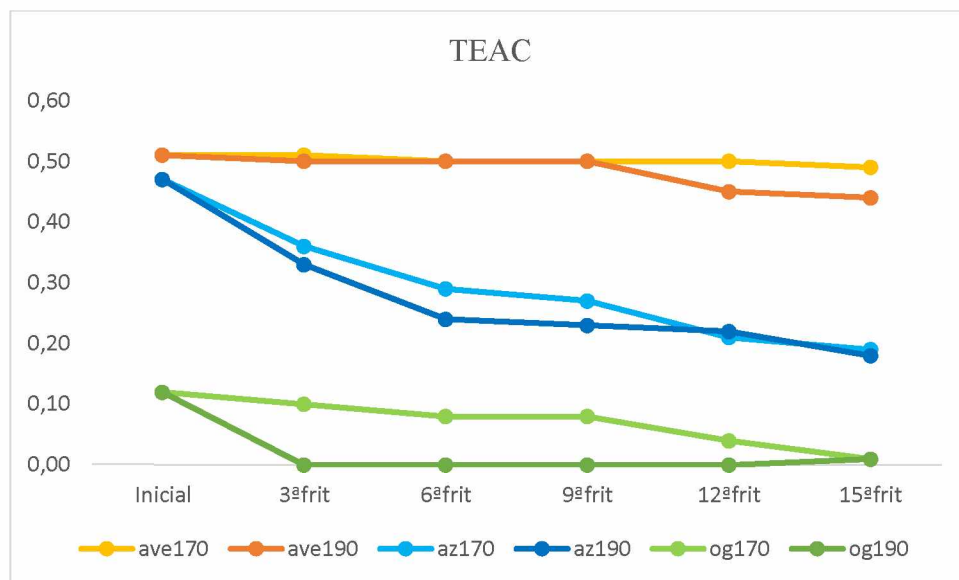


Figura 22- Comparação da atividade antioxidante (TEAC) das três gorduras, nas diferentes temperaturas, valores expressos em mmol TE/L.

De acordo com a figura 22, verifica-se que, com este método, que a amostra de ave não diminuiu a sua capacidade antioxidante para ambas as temperaturas até à 9ª fritura, havendo depois uma ligeira diminuição até à 15ª fritura a 190°C. O mesmo não se verificou nas amostras de az, em que os valores decresceram de um modo semelhante em ambas as temperaturas, apesar de apresentarem valores ligeiramente superiores a 170°C. Os resultados das amostras de og muito baixos na amostra inicial, sendo nulos logo a partir da 3ª fritura a 190°C e a 170°C são muito baixos, desaparecendo na 15ª fritura.

De realçar que, para ambos os métodos, as amostras de azeite virgem extra foram as que apresentaram uma capacidade antioxidante bastante superior às outras duas amostras em estudo.

Valores totalmente diferentes obtiveram Pellegrini *et. al* (2003), ao fazerem o estudo da capacidade oxidativa pelo método TEAC em diferentes tipos de óleos e azeites não sujeitos a tratamento térmico. Os resultados obtidos para o óleo de milho foi de 1,29, para o óleo de amendoim 0,26, o óleo de soja obteve 2,20 e o óleo de girassol 1,17 mmol Trolox/kg. Os valores obtidos para o azeite virgem extra foi de 1,79 e 0,63 mmol Trolox/kg para o azeite.

Sanchez, *et al.* (2007), realizaram pesquisas da capacidade antioxidante em amostras de azeite virgem em diferentes anos de colheita e obtiveram um valor de TEAC de 1,00 e o mínimo de 0,56 mmol Trolox/kg.

#### **4.1.3. - Análise de componentes principais**

Para resumir e melhor perceber a relação entre amostras de acordo com a sua evolução ao longo das frituras foi utilizado o método da análise em componentes principais (ACP), a partir dos resultados das análises físico-químicas realizadas às amostras de azeite virgem extra, azeite e óleo de girassol, ao longo das 15 frituras a 170°C e 190°C. Apresentam-se os valores referentes a 9 atributos, nomeadamente: % de acidez, índice de peróxidos, absorvências a 232 e 270 nm, teor de carotenóides, teor de clorofilas, % de compostos polares e valores de ORAC e TEAC (capacidade antioxidante). Optou-se por não considerar o resultado obtido para os compostos fenólicos totais, pelo facto de não se possuírem estes valores em relação às amostras de óleo de girassol. Na tabela 6, apresentam-se os valores próprios e a extração dos componentes principais.

Tabela 6- Valores próprios e extração dos componentes principais.

Componente principal	Valor próprio	Variância (%)	Valor próprio acumulado	Variância acumulada (%)
1	6,21	68,95	6,21	68,95
2	1,61	17,84	7,81	86,79
3	0,58	6,45	8,39	93,24
4	0,29	3,21	8,68	96,45
5	0,16	1,76	8,84	98,20
6	0,09	1,04	8,93	99,24
7	0,03	0,36	8,96	99,60
8	0,02	0,25	8,99	99,86
9	0,01	0,14	9,00	100,00

Os dois primeiros componentes principais explicaram 86,79% da variância: 68,95% para o primeiro componente e 17,84 para o segundo. Estando em análise nove atributos, à partida, cada um deles tem o valor próprio de 1. Com esta metodologia, estes atributos são transformados em nove componentes, redefinindo o espaço e passando a ter valores próprios diferentes. Assim, por apresentarem valores próprios mais elevados, superiores a 1, definiram-se os dois primeiros componentes como componentes principais: o primeiro teve valor próprio de 6,21 e o segundo 2,74. Todos os outros componentes tiveram valor próprio inferior a 1.

Para perceber a importância relativa de cada atributo em relação a cada um dos dois primeiros componentes principais, determinaram-se os coeficientes de correlação entre os atributos (parâmetros originais) e os componentes principais (Tabela 7).

Os resultados da análise mostraram que o 1º componente principal, CP1, é explicado, com maior peso, pelas absorvências a 270 e 232 nm e percentagem de compostos polares (com valores de correlação positivos) e pelos pigmentos (carotenóides e clorofilas) e atividade antioxidante (ORAC e TEAC), com valores de correlação negativos. O 2º componente principal, CP2, é explicado pela acidez (com valor de correlação negativa), como se pode observar na tabela 7.

**Tabela 7- Coeficiente de correlação entre os atributos (variáveis iniciais) e os dois primeiros componentes principais.**

Atributos	Componente	
	CP1	CP2
Acidez (%)	-0,41	-0,80*
IP (meqO <sub>2</sub> /Kg)	0,58	0,55
K270	0,90*	0,34
K232	0,88*	-0,28
Carotenóides (mg/kg)	-0,92*	0,31
Clorofilas (mg/kg)	-0,92*	0,27
C. Polares (%)	0,95*	0,26
ORAC (mmol/L)	-0,80*	0,50
TEAC (mmol/L)	-0,95*	0,02

\* - correlações significativas ( $r > 0,7$ ).

Na figura 23, é possível observar a distribuição dos atributos no plano principal formado pelos dois primeiros componentes. A figura 24 representa a projeção das amostras iniciais de azeite virgem extra (VE), azeite (AZ) e óleo de girassol (O) e ao longo das 15 frituras a 170°C e 190°, no plano principal.

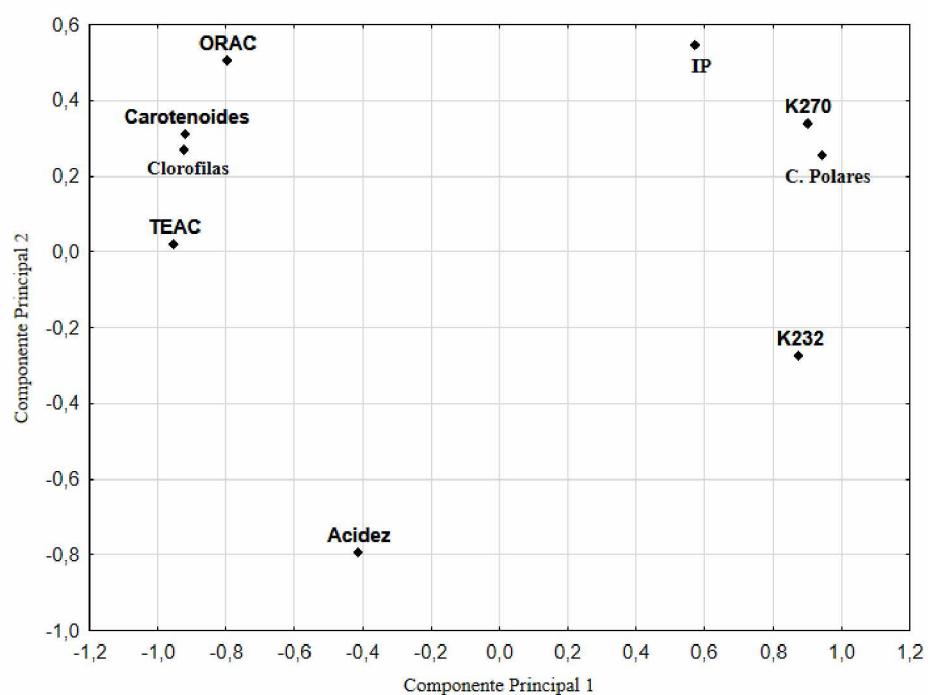


Figura 23- Distribuição dos atributos no plano.

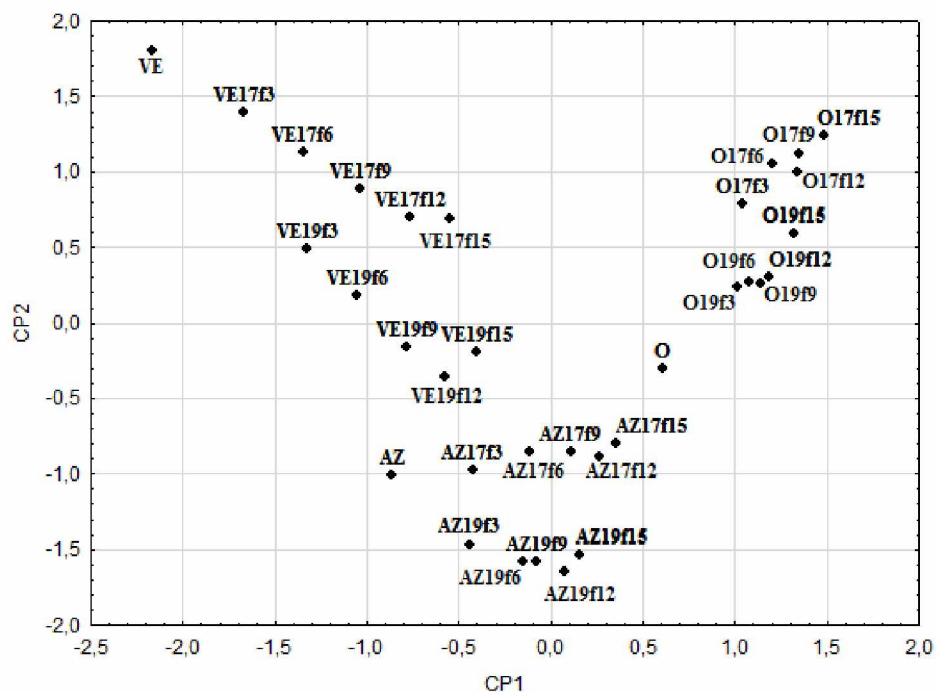


Figura 24- Projeção das amostras nas diferentes temperaturas ao longo das frituras no plano principal.



De acordo com as figuras 23 e 24, verifica-se que há uma separação das amostras por grupos e que os grupos se separam preferencialmente por tipo gordura e não por temperaturas. Assim, tem-se o grupo das amostras correspondentes ao azeite virgem extra que se separam das outras devido ao seu mais elevado conteúdo em pigmentos clorofilinos e carotenóides e ainda à sua superior capacidade antioxidante. Essa diferença é superior na amostra inicial e vai-se esbatendo ao longo das frituras e com o aumento da temperatura. O grupo correspondente às amostras de óleo de girassol separam-se devido aos resultados mais elevados obtidos nas análises relacionadas com a oxidação: índice de peróxidos, índices espectrofotométricos a 232 e 270 nm e percentagem de compostos polares. Neste caso não se verifica uma diferença tão acentuada dos valores com o número de frituras e temperatura como para as amostras de azeite virgem extra. Finalmente as amostras de azeite formam um grupo devido à sua mais elevada percentagem de acidez. Também neste caso não existem diferenças relevantes que indique uma evolução com a temperatura e número de frituras. De facto, como se referiu anteriormente neste capítulo a reação de hidrólise, que resulta no aumento da acidez, não foi evidente, pelo que o valor superior neste parâmetro se deve essencialmente à característica deste produto que admite legalmente um limite superior ao azeite virgem extra e óleos vegetais.

#### **4.2.- Resultados obtidos nas amostras de batatas fritas**

Depois de se analisarem as gorduras quanto à sua degradação durante o processo culinário de fritura de batatas, resolveu realizar-se algumas análises às batatas para perceber se existiam diferenças também no alimento em relação à gordura e à temperatura utilizadas.

##### **Percentagem de gordura e percentagem de humidade**

Como referido anteriormente neste trabalho, durante o processo de fritura, devido à temperatura elevada, a água dos alimentos passa para o banho de fritura e evapora, libertando-se na forma de vapor, o que resulta na diminuição da percentagem de humidade do alimento. Os poros deixados pela saída da água são depois preenchidos pela gordura utilizada, principalmente no final da fritura, quando a temperatura baixa e diminui a pressão. Estas interações dependem em parte da temperatura e gordura utilizada para a fritura e também do alimento em causa. Mesmo, em relação ao mesmo

alimento, por ex.º batatas, existem diferenças de acordo com a variedade de batata utilizada (Singh, 2008).

Ao avaliar a quantidade de gordura e humidade das batatas sujeitas ao processo de fritura, obtiveram-se as seguintes médias, desvios padrão e resultados da análise de variância para o azeite virgem extra, azeite e óleo de girassol, apresentados nas tabelas 8, 9 e 10, respetivamente. As amostras de batatas recolhidas após a primeira, a sexta e a décima quinta utilização da gordura para cada temperatura.

**Tabela 8- Análise da gordura e humidade: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas (crua e fritas em azeite virgem).**

	<b>CRUA</b>	<b>AVE 170 1f</b>	<b>AVE 170 6f</b>	<b>AVE 170 15f</b>	<b>AVE 190 1f</b>	<b>AVE 190 6f</b>	<b>AVE 190 15f</b>
<b>Gordura</b>	0,11(0,00) <sup>a</sup>	6,57(0,04) <sup>b</sup>	7,03(0,37) <sup>bc</sup>	7,52(0,34) <sup>c</sup>	7,05(0,02) <sup>bc</sup>	7,34(0,01) <sup>c</sup>	7,41(0,03) <sup>c</sup>
<b>Humidade</b>	75,32(0,71) <sup>a</sup>	49,81(0,39) <sup>b</sup>	46,23(0,07) <sup>c</sup>	44,35(0,48) <sup>d</sup>	40,39(0,16) <sup>f</sup>	40,68(0,23) <sup>f</sup>	42,77(0,04) <sup>e</sup>

A partir da tabela 8, verifica-se que as batatas fritas em azeite virgem extra tiveram um aumento do teor em gordura de 0,11% na batata crua para 6,57% na 1ª fritura. Ao longo do número de utilizações do azeite virgem, a percentagem de gordura aumentou até 7,52%, após 15 frituras ou 2h e 30 m de utilização da gordura a 170°C. O mesmo aumento verificou-se a 190°C mas neste caso, a percentagem de gordura absorvida pelas batatas foi ligeiramente superior passando de 7,05% na 1ª utilização do azeite virgem para 7,41% na 15ª utilização. Este resultado pode estar relacionado com a maior evaporação de água das batatas a 190°C do que a 170°C. Assim, enquanto que a 170°C a percentagem de humidade diminuiu constantemente de 75,32% (valor inicial) para 49,81% na primeira utilização e 44,35% na 15ª, a 190°C diminuiu para 40,39% na 1ª utilização e 42,77% na última, deixando mais espaço para a entrada da gordura.

Na tabela 9, apresentam-se os valores obtidos nas batatas fritas em azeite. Durante as frituras nas duas temperaturas as batatas aumentaram a percentagem em gordura, atingindo um máximo de 10,78% a 170°C e de 10,98 % na última fritura a 190°C. Relativamente à humidade, desceu ao longo das frituras a 170°C e aumentou ao longo das frituras a 190°C. Em sentido contrário a percentagem de humidade das batatas baixou para 35,78% a 170°C e para 42,14% a 190°C, também na 15ª utilização do azeite.

**Tabela 9- Análise da gordura e humidade: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas (crua e fritas em azeite).**

	<b>CRUA</b>	<b>AZ 170 1f</b>	<b>AZ 170 6f</b>	<b>AZ 170 15f</b>	<b>AZ 190 1f</b>	<b>AZ 190 6f</b>	<b>AZ 190 15f</b>
<b>Gordura</b>	0,11(0,00) <sup>d</sup>	7,91(0,15) <sup>a</sup>	10,89(0,15) <sup>e</sup>	10,78(0,18) <sup>e</sup>	6,08(0,10) <sup>c</sup>	6,78(0,03) <sup>b</sup>	10,98(0,43) <sup>e</sup>
<b>Humidade</b>	75,32(0,71) <sup>a</sup>	41,65(0,59) <sup>d</sup>	39,70(0,14) <sup>b</sup>	35,78(0,79) <sup>e</sup>	30,11(0,08) <sup>c</sup>	35,53(0,61) <sup>e</sup>	42,14(0,38) <sup>d</sup>

Os valores das percentagens de gordura e humidade nas batatas fritas em óleo de girassol encontram-se na tabela 10. A gordura teve um comportamento decrescente a 170°C, diminuindo o valor de 11,19 da 1ª fritura para 9,86% na 15ª fritura. Esta tendência não se verificou na temperatura mais elevada, a 190°C os valores de gordura aumentou da primeira fritura (12,17) para a última (13,17). Os valores da humidade diminuíram em relação ao valor inicial, sendo os valores mínimos obtidos na 6ª fritura à temperatura mais baixa (33,10) e 23,91% na 15ª fritura da temperatura mais elevada.

**Tabela 10- Análise da gordura e humidade: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas (crua e fritas em óleo de girassol).**

	<b>CRUA</b>	<b>OG 170 1f</b>	<b>OG 170 6f</b>	<b>OG 170 15f</b>	<b>OG 190 1f</b>	<b>OG 190 6f</b>	<b>OG 190 15f</b>
<b>Gordura</b>	0,11(0,00)a	11,19(0,33)d	10,44(0,16)de	9,86(0,04)e	12,17(0,04)c	12,73(0,34)bc	13,17(0,54)b
<b>Humidade</b>	75,32(0,71)a	36,55(0,39)c	33,10(0,61)d	38,15(0,39)b	28,39(0,16)f	31,00(0,25)e	23,91(0,24)g

As batatas fritas em óleo de girassol foram as que absorveram maior quantidade de gordura, atingindo uma percentagem máxima de 11,19% na primeira fritura a 170°C e de 13,17% após a 15ª fritura a 190°C.

Em ensaios realizados por Damy (2001) e Varela (1989) os autores concluem que uma menor absorção de óleo deve-se à presença de maiores teores de ácidos gordos saturados, o que poderá justificar o facto de as batatas fritas em azeite virgem extra e azeite virgem apresentarem valores de percentagem de gordura significativamente menores do que quando fritas em óleo girassol.

## **COR**

A análise da cor foi obtida através de dez leituras feitas em 2 batatas (5 em cada uma) fritas em azeite virgem extra e óleo de girassol. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 11 e é possível verificar que as batatas não perdem luminosidade quando fritas em óleo de girassol e em azeite virgem ficam ligeiramente mais escuras pois adquirem

alguma da cor da gordura onde foram fritas. Relativamente aos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , estes valores são aproximados em todas as amostras, embora hajam pequenas diferenças pouco significativas em relação às batatas cruas.

**Tabela 11- Análise da cor: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batatas.**

	CRUA	AVE	OG
<b>L*</b>	72,50(1,92) <sup>b</sup>	66,01(3,61) <sup>a</sup>	72,36(6,63) <sup>b</sup>
<b>a*</b>	-6,53(0,56) <sup>a</sup>	-4,27(1,32) <sup>b</sup>	-5,01(1,47) <sup>b</sup>
<b>b*</b>	28,67(2,49) <sup>a</sup>	25,16(3,68) <sup>b</sup>	24,40(2,21) <sup>b</sup>

Segundo Makinson *et al.* (1997), alimentos com alto conteúdo de água e baixo teor de gordura estimulam a absorção de óleo, enquanto estudos com alimentos de elevado conteúdo inicial de gordura têm demonstrado que estes não absorvem muito óleo durante a fritura e a gordura do alimento pode mesmo ser transferida para o óleo do banho. Ensaio realizados por Sahin *et al.* (2000), sobre determinação do teor lipídico em batatas durante fritura intermitente com tempos de fritura e temperaturas diferentes, relataram que a absorção de óleo nas batatas aumentou com o tempo de fritura em todas as temperaturas. Por outro lado, Pozo-Díez (1995) observou que o número de frituras não teve influência sobre o grau de absorção do óleo pelo alimento, assim como a qualidade de óleo e, logicamente, o seu grau de degradação, ou seja, a absorção não estava relacionada com o número de frituras, mas sim com as pequenas variações da temperatura durante o processo de fritura que podem afetar a maior ou menor absorção de óleo. Também Gamble *et al* (1987) *citados por* Saguy *et al* (2012), realizaram ensaios de fritura de batatas e concluíram que, a uma temperatura inferior, a absorção de gordura pelas batatas era menor, sendo a diferença mais acentuada a temperaturas entre 145°C e 165°C do que entre 165°C e 185°C. Já Bouchon *et al*, *citados por* Saguy *et al* (2012), determinaram que a taxa de absorção de óleo de batatas às rodelas não foi significativamente afetada pela temperatura do óleo, às temperaturas de 150,170 e 185°C. Finalmente Nonaka *et al. citados por* Saguy *et al* (2012), também constataram que o teor de óleo absorvido aumentou com o aumento da temperatura de fritura de batatas.

## TEXTURA

Na análise da textura das batatas cruas e fritas em azeite virgem extra e em óleo de girassol, determinaram-se os parâmetros trabalho, adesividade e dureza sendo:

- Trabalho: força necessária para deformar o alimento, expresso em N.
- Adesividade: trabalho necessário para vencer as forças de atracção entre a superfície do alimento e as superfícies com as quais este entra em contacto, expresso em N.s..
- Dureza: força máxima registada no primeiro ciclo de penetração ou compressão.

Na maior parte dos casos a dureza está relacionada com a força de rutura do material, expresso em: N ou kgf. (Fernandes J. M., 2013).

**Tabela 12-Characterização da textura: valores médios, desvios padrão e resultados da análise de variância para as diferentes amostras de batata.**

	CRUA	AVE	OG
Trabalho	39,97(2,50) <sup>a</sup>	7,32(2,47) <sup>b</sup>	4,48(0,68) <sup>b</sup>
Adesividade	-1,53(0,27) <sup>a</sup>	-0,45(0,04) <sup>b</sup>	-0,37(0,16) <sup>b</sup>
Força	7,90(0,55) <sup>a</sup>	2,36(0,83) <sup>b</sup>	1,25(0,07) <sup>b</sup>

Na tabela 12, encontram-se os valores médios obtidos através do texturómetro para as diferentes amostras. Verifica-se que a força necessária para deformar a batata (trabalho) é muito superior na batata crua (39,97) diminuindo drasticamente quando as batatas são fritas em azeite virgem extra (7,32) e óleo de girassol (4,48), sendo esta última gordura a que apresenta um valor mais baixo. Em relação à força máxima registada no primeiro ciclo de compressão ou penetração, estando relacionada com a dureza ou força de rotura da batata (força), verifica-se também uma acentuada diminuição em relação à batata crua (7,90), apresentando a batata frita em AVE um valor de 2,36 e a batata frita em óleo de girassol o valor mais baixo: 1,25. Os resultados das propriedades estruturais são mais facilmente interpretados observando o gráfico do teste de perfil de textura apresentado na figura 25.

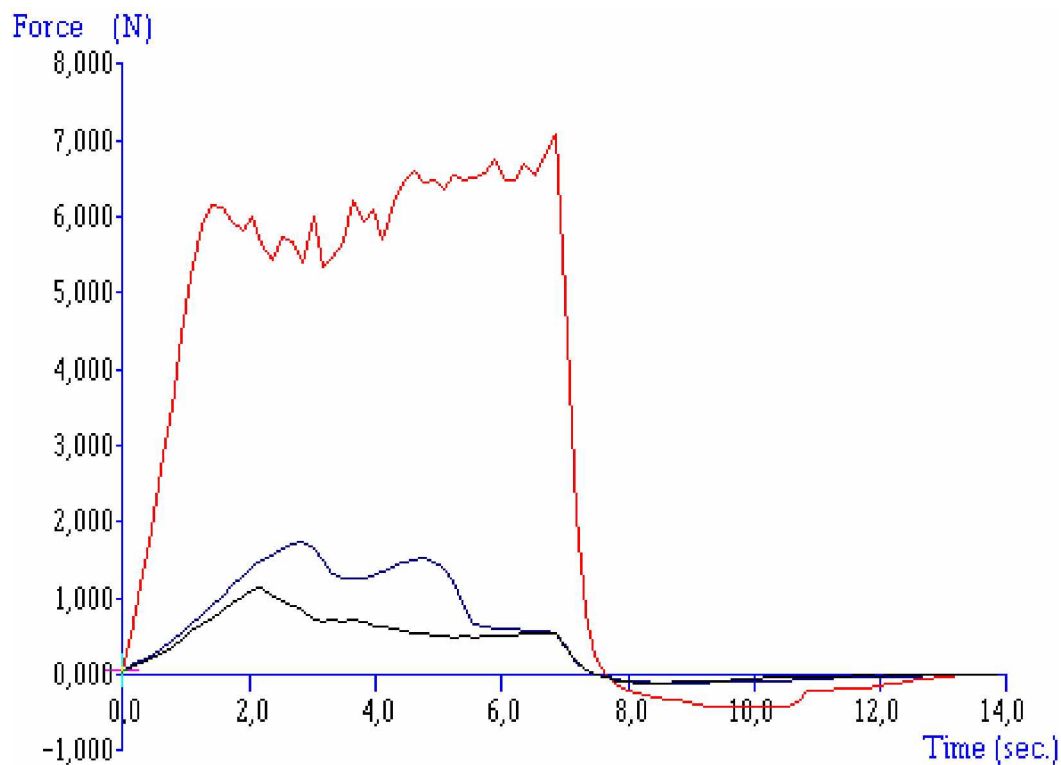


Figura 25- Gráfico comparativo da força necessária para perfurar a batata crua com a frita em AVE e OG.

Na figura 25 pode observar-se uma grande diferença entre a batata crua e as batatas fritas. A linha vermelha representa a força necessária para penetrar uma batata crua, a linha azul representa a batata frita em azeite virgem extra e a linha preta a batata frita em óleo de girassol. Comparando apenas as batatas fritas observa-se que a batata frita em ave apresenta uma força de perfuração superior à da batata frita em og, o que pode estar relacionado com o facto de a batata absorver menos gordura, criando uma crosta superficial.

## CAPITULO V - CONCLUSÕES

A deterioração dos óleos de fritura é afetada por muitos fatores tais como: composição do alimento, equipamento e método de fritura, composição química do óleo ou gordura utilizada, temperatura, pré-tratamento dos alimentos, uso de aditivos e filtração do óleo. A qualidade da operação de fritura tem sido melhorada através da evolução da tecnologia existindo melhorias tanto a nível da matéria-prima (exemplo: adição de substâncias antioxidantes aos óleos vegetais), como a nível do equipamento de fritura (melhoria da construção e design das fritadeiras) e dos métodos de controlo da qualidade dos mesmos.

Existem ainda algumas ideias erradas acerca do processo de fritura, nomeadamente no que concerne ao papel da água e à qualidade do óleo. A água libertada durante este processo aumenta a transferência de calor, podendo causar a deterioração do óleo, mas também pode prevenir a sua oxidação, diminuindo inicialmente a temperatura do óleo e depois, ao evaporar, formando uma camada de vapor na superfície do óleo que diminui o contacto deste com o oxigénio. A investigação desenvolvida sugere que os alimentos fritos não são um risco para a saúde, desde que sejam consumidos com moderação, integrados numa alimentação equilibrada, e que a qualidade do óleo seja controlada.

No âmbito da dieta mediterrânica é sugerida a substituição dos óleos vegetais pelo azeite, na preparação dos alimentos, incluindo na fritura, devido à formação de menos compostos tóxicos a temperaturas elevadas.

No ensaio realizado neste trabalho pretendeu-se confirmar a vantagem da utilização do azeite virgem na confeção dos alimentos, em detrimento de outros óleos vegetais, nomeadamente na fritura de batatas. Concluiu-se que o azeite virgem extra foi a gordura que apresentou menor degradação em relação às amostras de azeite e principalmente, em relação ao óleo de girassol tanto para as diferentes temperaturas em estudo (170°C e 190°C) como ao longo das 15 frituras (2h e 30 minutos), o que se explica (i) pela presença de maiores quantidades de antioxidantes naturais e (ii) por apresentar um menor teor em ácidos gordos polinsaturados que são mais suscetíveis à degradação, principalmente à degradação oxidativa, com formação de compostos prejudiciais à saúde. Por outro lado, durante a fritura, os alimentos absorvem alguma quantidade de gordura do banho de fritura, absorvendo também compostos lipossolúveis como carotenos e antioxidantes, presentes no azeite virgem extra, menos no azeite e praticamente inexistentes no óleo de girassol. Este facto poderá levar ao enriquecimento do alimento frito. Finalmente, as

batatas fritas em azeite virgem extra foram as que absorveram menor quantidade de gordura, tornando-as menos calóricas. Neste aspeto, a amostra de azeite teve um comportamento praticamente idêntico, pelo que, sendo mais económico, também poderá ser uma opção a considerar no processo de fritura dos alimentos. Podemos deste modo concluir que a utilização do azeite virgem extra como óleo para o processo de fritura de alimentos deve ser incentivada e incrementada. Como conclusão final pode afirmar-se que se comprova a vantagem tanto nutricional como para a saúde na substituição dos óleos vegetais por azeite virgem, aconselhada pela dieta mediterrânica.

Em trabalhos futuros, propõe-se o prolongamento do número de frituras e a utilização de outras temperaturas, principalmente temperaturas inferiores, em ensaios de fritura, não só de batatas como de outros alimentos. O facto de a fritadeira utilizada neste ensaio ter uma capacidade máxima de 3 litros de óleo e de ser objetivo do trabalho o não adicionar azeite ou óleo fresco à fritadeira durante as frituras para não influenciar os resultados obtidos nas análises efetuadas, não foi possível prolongar o ensaio para além das 15 frituras devido à necessidade periódica de recolha de amostras para as análises.



## CAPITULO VI – BIBLIOGRAFIA

- 106/2005, D.-L. n. (29 de Junho de 2005). *Diário da República I - Série A Nº123*, pp. 4034 - 4042.
- 1348/2013, R. d. (16 de Dezembro de 2013). *Jornal Oficial da União Europeia* L 338/31.
- Achir, N., Kara, W., Chipeaux, C., Trezanni, I., & Cuvelier, M. E. (2006). *Effect of energy transfer conditions on the chemical degradation of frying oil*. Eur. J. Lipid Sci. Technol., pp. 999-1006.
- Akon, C. C., & Min, D. B. (2002). *Food Lipids- Chemistry, Nutrition, and Biotechnology* (Second Edition, Revised and Expanded ed.). New York : Marcel Dekker, Inc.
- Alvarenga, N. (2000). *Estudos em textura de Queijo de Serpa*. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos; Universidade Técnica de Lisboa- Instituto de Agronomia.
- Alvarenga, N. (2008). *Introdução da tecnologia de congelação na produção de queijo de ovelha*. Tese de doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa, p. 164.
- Alves. (2013). Técnicas analíticas de controlo de qualidade de azeites. *Tese de mestrado do Instituto Politécnico de Tomar- Escola Superior de Tecnologia de Tomar*, p. 129.
- Aparicio, R., & Hardwood, J. (2003). Manual del Aceite de Oliva. *Ediciones Mundi Prensa*.
- APD-Associação Portuguesa de Dietistas (2015). *Dieta Mediterrânea*.  
[www.apdietistas.pt/nutricao-saude/alimentacao-na-saude/dieta-mediterranea](http://www.apdietistas.pt/nutricao-saude/alimentacao-na-saude/dieta-mediterranea), acedido a 3 de Novembro de 2015
- ASAE. (2015). *Óleos de Fritura*. Obtido de Autoridade de Segurança Alimentar e Económica: <http://www.asae.pt/>, acedido a 28 de Outubro de 2015
- Barberán, T. (s.d.). Los polifenoles de los alimentos y la salud. *Alim. Nutri. Salud*, 10, pp. 41-53.
- Bermejo, S., Ventura, C., Ribeiro, M., & Henriques, M. (2013). *Óleos alimentares usados: caracterização físico-química para seleção de indicadores de degradação de qualidade e de melhores práticas laboratoriais disponíveis*. Departamento de Tecnologia Alimentar, Biotecnologia e Nutrição. Escola Superior Agrária de Santarém, pp. 256-271. Obtido de [repositorio.ipsantarem.pt/.../1/RIBHENLAR\\_oleo\\_REVUIIPS\\_2013.pdf](http://repositorio.ipsantarem.pt/.../1/RIBHENLAR_oleo_REVUIIPS_2013.pdf)
- Biomedal. (2013). *Oil alteration and health effects*. Obtido de Biomedal Diagnostics: 9. <http://foodsafety.biomedal.com/products/by-application/frying-oil-control/oil-alteration-and-health-effects/>, acedido a 13 de Setembro de 2015
- Blumenthal, M. (1991). Food Technology. *A new look at the chemistry and physical of deep-fat frying*, 2, pp. 68-71.

- Bordin, K., Kunitake, M. T., Aracava, K. K., & Trindade, C. S. (2013). *Changes in food caused by deep fat frying- A review*. Archivos Latino Americanos de Nutricion, 63, pp. 5-13.
- Borges, M. M., Silva, F. A., & Ferreira, M. A. (1999). *Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante (REVIEW)*. Química Nova, pp. 94-103.
- Candeias, V., Nunes, E., Morais, C., Cabral, M., & Da Silva, P. R. (2005). *Gorduras-Princípio para uma alimentação saudável*. Obtido de Direcção Geral de Saúde: <http://www.dgs.pt/upload/membro.id/ficheiros/i008722.pdf>
- Carapinha, P. G. (2012). *Utilização do azeite na fritura de alimentos*. Tese de mestrado do Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa, p. 43.
- Cella, R. C., Regitano-D'Arce, M. A., & Spoto, M. H. (2002). *Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal*. Ciênc. Tecnol. Aliment., pp. 111-116.
- Choe, E., & Min, D. (2007). *Chemistry of Deep-Fat Frying Oils*. Journal of Food Science, 72, pp. 77-86.
- Coop. (2015)-*O que é o Azeite (não virgem)?* (2012). Obtido de Cooperativa de Moura e Barrancos: [5.http://www.coopmourabarrancos.pt/index.php?option=com\\_content&view=article&id=100%3Ao-que-e-azeite+%28nao-virgem%29%3F&catid=89&Itemid=91](http://www.coopmourabarrancos.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=100%3Ao-que-e-azeite+%28nao-virgem%29%3F&catid=89&Itemid=91), acedido a 30 de Setembro de 2015
- Cuesta, C., & Sánchez-Muniz, F. (1998). *Quality control during repeated fryings*. Grasas y Aceites, 49, pp. 310-318.
- Damy, P. (2001). Dissertação para a obtenção do grau mestre em Engenharia e Ciência dos Alimentos na Universidade Estadual Paulista. *Alterações físico-químicas de óleo de soja e gordura hidrogenada durante o processo de fritura descontínua de batatas*.
- De Marco, E., Savarese, M., Parisini, C., Battimo, I., Falco, S., & Sacchi, R. (2007). Eur. J. Lipid Sci Technol. *Frying performance of a sunflower/palm oil blend in comparison with pure palm oil.*, pp. 237-246.
- Del Ré, P. V., & Jorge, N. (2006). *Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados*. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce). Universidade Estadual Paulista (Unesp), pp. 56-63.
- Del Ré, P. V., Colto, A. I., Manente, J. C., Marti, G. E., & Jorge, N. (2003). *Influência da relação superfície/volume em frituras de batata palito*. Rev. Inst. Adolfo Lutz, pp. 213-219.
- Del Ré, P., & Jorge, N. (2006). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce). Universidade Estadual Paulista (Unesp). *Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados.*, pp. 56-63.
- Dieta Mediterrânea*. (2015). Obtido de Apd-Associação portuguesa de dietistas: <http://www.apdietistas.pt/nutricao-saude/alimentacao-na-saude/dieta-mediterranea>, acedido a 28 de Outubro de 2015
- Dobarganes MC, M.-R. G. (1996). Dimeric and higher oligomeric triglycerides. Em P. E. M.D., *Deep frying: Chemistry Nutrition and Practical Applications* (pp. 89-111). Champaign: AOCS Press.

- Dobarganes, C., Márquez-Ruiz, G., & Velasco, J. (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, pp. 521-528.
- Eurobatata. (2013). Obtido de <http://www.eurobatata.pt/produtos-semente.html>, acedido a 10 de Setembro de 2015
- Felisberto, R., Lamas, L., Márcio, L., Sousa, P., & Rodrigues, A. L. (2011). Lipoperoxidação dos óleos alimentares. *Revista Lusófona de Ciência e Medicina Veterinária*, pp. 12-17.
- Fellows, P. (2000). *FOOD PROCESSING TECHNOLOGY - Principles and practice*. Cambridge England.
- Fernandes, J. M. (2013). *Estudo de desenvolvimento de um sistema de embalagem ativa para queijos marinhais*. Tese de Mestrado. Escola Superior de Biotecnologia. Universidade Católica do Porto, p. 54.
- Fernandes, M. O. (2010). *A Dieta Mediterrânica: uma porta aberta para novos mercados. O caso do Azeite*. Obtido de Observatório dos Mercados Agrícolas e das Importações Agro-Alimentares: [http://www.observatorioagricola.pt/pormenor.asp?id\\_rubrica=121&id\\_seccao=41](http://www.observatorioagricola.pt/pormenor.asp?id_rubrica=121&id_seccao=41), acedido a 28 de Outubro de 2015
- Firestone, D. (2005). Olive Oil. Em *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition* (pp. 303-331). United States Food and Drug Administration Washington, DC: Fereidoon Shahidi.
- Frankel, N. (1996). Food Chemistry. *Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality*, pp. 51-55.
- Freire, D. (2002). *Controlo de qualidade de óleos vegetais comercializados na região do grande Porto*. Tese de Mestrado na Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto.
- Freire, P. C., Mancini-Filho, J., & Ferreira, T. A. (2013). Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. *Rev. Nutr.*, Campinas (26), pp. 353-368.
- Freitas, D. C. (2013). *Caracterização fenólica de azeites virgens provenientes da cultivar galega vulgar e validação do método por HPLC*. Tese de mestrado em Engenharia Alimentar na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja, p. 90.
- Gallo. (2015). Obtido de <http://www.gallooliveoil.com/>, em 3 de Novembro de 2015.
- Garcia, E., Luh, B. S., & Martin, M. H. (2005). Olives. Em D. M. Barret, & L. Somogyi, *Processing fruits- Science and technology* (2ª ed., pp. 751-761). CRC Press.
- Gariso, S. I. (2011). *Estudo do Efeito de Reutilizações Sucessivas de Óleos de Fritura sobre Parâmetros de Qualidade*. Tese de mestrado da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Santarém, p. 100.
- Gertz, C. (2000). *Eur. J. Lipid Sci. Technol. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats.*, pp. 566-572.
- Gonçalves, J. (2014). *O conceito de Dieta Mediterrânica e a pirâmide alimentar mediterrânica*. Obtido de Fundação Portuguesa de Cardiologia : <http://www.fpcardiologia.pt/o-conceito-de-dieta-mediterranica-e-piramide-alimentar-mediterranica/>, em 3 de Novembro de 2015

- Gouveia, J. (1995). *Azeites virgens do Alto Alentejo*. Tese de Doutoramento na Universidade Técnica de Lisboa.
- Henriques, L. R. (2011). *Estabelecimento de uma metodologia de determinação do tempo de vida útil de alguns óleos vegetais*. Tese de Mestrado do Instituto Superior de Agronomia de Lisboa- Universidade Técnica de Lisboa.
- Internacional Olive Council. <http://www.internationaloliveoil.org/> acedido a 5 de Novembro de 2015
- Iqbal, S., & Bhanger, M. (2005). Food Chemistry. *Stabilization of sunflower oil by garlix extract during accelerated storage.*, 100, pp. 246-254.
- J.L., S., Dobraganes, M., Marquez, G., Wester, I., Chritie, W., Dobson, G., Lahtien, R. (1996). Industrial production of crisps and prefried French fries using sunflower oils. *Grasas Aceites*, pp. 5-13.
- Jones, L., & Atkins, P. (1999). Chemistry: molecules, matter, and change. *V. H. Freeman and Company*.
- Jorge, N., & Lunardi, V. M. (2005). *Influência dos tipos de óleos e tempos de fritura na perda de umidade e absorção de óleo em batatas fritas*. Ciênc. agrotec., Lavras, v. 29, pp. 635-641.
- Jorge, N., Soares, B. B., Lunardi, V. M., & Malacrida, C. R. (2005). *Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras*. Quim. Nova, 28, pp. 947-951.
- Kubow, S. (Sept. de 1990). *Toxicity of dietary lipid peroxidation products*. Trends in Food Science and Technology, pp. 67-71.
- Lercker, G., & Pancorbo, A. C. (2010). El proceso culinario de fritura y el uso del aceite de oliva en el mismo. Em *El Aceite de Oliva Virgen: Tesoro de Andalucía* (pp. 289-323).
- Lira, Júlio César Lima (2015). *Polimeros*. <http://www.infoescola.com/quimica/polimeros/> , acedido a 8 de Novembro de 2015
- Machado, A. C. (2011). *Implementação de um Método para a Determinação de Hidrocarbonetos Alifáticos Saturados em Óleo de Girassol por Cromatografia Gasosa*. Tese de Mestrado do Instituto Superior de Agronomia de Lisboa- Universidade Técnica de Lisboa. Obtido de Tese de Mestrado do Instituto Superior de Agronomia de Lisboa- Universidade Técnica de Lisboa.
- Maia, F. M. (2014). *Estudos de estabilidade oxidativa em azeites monovarietais* . Tese de mestrado da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco, p. 43.
- Makinson, J. e. (1997). Fat uptake during deep-fat frying of coated and incoated froods. *J. Food Comp.*, pp. 93-101.
- Marfil, R., & Giménez, R. (2011). Determination of polyphenols, tocopherols, and antioxidant capacity in virgin argan oil (*Argania spinosa*, Skeels). *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, pp. 886-893.
- Marques, S. P. (2013). *Calibração de métodos expeditos para determinação do teor de amido e de açúcares redutores em batata para fritar* . Tese de mestrado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa , p. 49.

- Melgosa, M., & Huertas, R. (2004). Proposal of a Uniform Color Scale for Virgin Olive Oils. *JAOC*, 81, pp. 323-330.
- Mendes, S. M. (2006). *Controlo de qualidade de óleos de fritura em restauração coletiva: validação do plano HACCP*. Tese de mestrado da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, p. 135.
- Mendick, R. (2015). *Cooking with vegetable oils releases toxic cancer-causing chemicals, say experts*. Obtido de The Telegraph: <http://www.telegraph.co.uk/news/health/news/11981884/Cooking-with-vegetable-oils-releases-toxic-cancer-causing-chemicals-say-experts.html>, acedido a 13 de Outubro de 2015
- Minguez-Mosquera, M., Rejano-Navarro, L., Gandul-Rojas, B., Sánchez-Gómez, A., & Garrido-Fernandez. (1991). Color-Pigment Correlation in Virgin Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, pp. 332-336.
- Mondragão-Rodrigues, F., Saramago, C. C., Carvalho, M. T., & Cordeiro, A. M. (2011). *Avaliação dos parâmetros de qualidade dos azeites das novas cultivares híbridadas derivadas da "Galega vulgar"*. Trabalho apresentado no III Seminário de I&DT do Centro Interdisciplinar de Investigação e Inovação do Instituto Politécnico de Portalegre. Obtido de [http://comum.rcaap.pt/bitstream/123456789/4590/1/Francisco%20Rodrigues\\_Carla%20Saramago\\_Maria%20Teresa%20Carvalho\\_Ant%C3%B3nio%20Manuel%20Cordeiro.pdf](http://comum.rcaap.pt/bitstream/123456789/4590/1/Francisco%20Rodrigues_Carla%20Saramago_Maria%20Teresa%20Carvalho_Ant%C3%B3nio%20Manuel%20Cordeiro.pdf)
- Monteiro, J. C. (2014). *Avaliação das propriedades reológicas das emulsões (margarinas e cremes vegetais) para caracterização do seu risco*. Tese de Mestrado da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco, p. 65.
- Moreira, R., & Yamsaengsung, R. (2002). Modeling the transport phenomena and structural changes-Part I: model development. *Journal of Food Engineering* 53, pp. 1-10.
- Muller, L., Gnoyke, S., Popken, A. M., & Bohm, V. (2010). Antioxidant capacity and related parameters of different fruit formulations. *LWT - Food Science and Technology*, 43, pp. 992-999.
- Navas, J., Tres, A., Bou, R., Codony, R., & Guardiola, F. (2007). Optimization of analytical methods for the assessment of the quality of fats and oils used in continuous deep fat frying. *GRASAS Y ACEITES*, 58, pp. 148-153.
- Ninfali, P., Aluigi, G., Bacchioca, M., & Magnani, M. (2001). Antioxidant Capacity of Extra-Virgin Olive Oils. *JAOC*, 78, pp. 243-247.
- NP 16 ( 1979)- Carnes, derivados e produtos cárneos. Determinação da matéria gorda total.
- NP 3544 (1987)- Queijos e queijos fundidos. Determinação do resíduo seco e do resíduo seco isento de matéria gorda.
- O'Brien, R. (2004). Fats and Oils. *Formulating and Processing for Applications*.
- Orthoefer, F. T., & List, G. R. (2007). Dynamics of Frying. Em M. D. Erickson, *Deep Frying-Chemistry, Nutrition and Practical Applications* (2ª ed., pp. 253-275). AOCS Press.
- Pellegrini, N., Serafini, M., Colombi, B., & Del Rio, D. (2003). Total Antioxidant Capacity of Plant Foods, Beverages and Oils Consumed in Italy Assessed by Three Different In Vitro Assays. *American Society for Nutritional Sciences*, pp. 2812-2819.

- Pereira, R. P. (2013). *Estudo da Rentabilidade do Reaproveitamento de Óleos de Fritura de Batatas a Nivel 4 de Compostos Polares Totais (CPT) na Confeção de Peixe, Respeitando os Limites Legais de CPT*. Tese de mestrado da Escola de Engenharia da Universidade do Minho, p. 68.
- Pokorny, J. (1999). Changes of nutrients at frying temperatures. Em B. D. I., *Frying of Food* (pp. 69-103). Lancaster: Technomic Publishing Co.
- Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro- Relativa ao estabelecimento de normas de qualidade para as gorduras e óleos comestíveis utilizados na fritura, bem como condições específicas de utilização desses produtos na preparação de géneros alimentícios.
- Pozo-Díez, R. (1995). *Estudio del proceso de fritura de alimentos frescos y congelados pre-fritos: comportamiento del aceite de semilla de girasol de alto contenido en ácido oleico*. Tese de doutoramento na Facultad de Farmacia, Universidad de Alcalá de Henares, p. 338.
- Rimac-Brcic, S., Lelas, V., Rade, D., & Simundic, B. (2004). Decreasing of oil absorption in potato strips during deep fat frying. *J. Food Engineering*, pp. 237-241.
- Rodrigues, D. M. (2012). *Caracterização de Tintas Alquílicas por THMGC-MS, FTIR in situ e FTIR-μS. Estudo da obra “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa*. Tese de mestrado em Química Tecnológica. Universidade de Lisboa, p. 157.
- Sadoudi, S., Ammouche, A., & Ali Ahmed, D. (2014). Thermal oxidative alteration of sunflower oil. *Academic Journals - African Journal of Food Science*, 8, pp. 116-121.
- Saguy, I., & Pinthus. (2012). Oil uptake during deep-fat frying: Factors and mechanism. Em J. G. Brennan, & A. S. Grandison, *Food Processing Handbook* (pp. 142-145).
- Saguy, S., & Dana, D. (2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *J. Food Engineering*, pp. 143-152.
- Sahin, S., Sudhrik, K., & Levent, B. (2000). Combined effects of frying parameters and oil content on moisture levels in french fries. *Journal Food Science and Technology*, 37, pp. 557-560.
- Salguero, D. G. (2014). *Determinación de la capacidad antioxidante del aceite híbrido de palma en diferentes estados de maduración*. Obtenção do grau de Nutricionista Dietista na Faculdade de Ciências-Universidade Javeriana, p. 63.
- Sanchez, C., & González, A. (2007). Different radical scavenging tests in virgin olive oil and their relation to the total phenol content. *Analytica Chimica Acta*, pp. 103-107.
- Sánchez, J. A. (2005). *Optimización y control de la calidad y estabilidad de aceites y productos de fritura*. Tese de doutoramento da Divisió de Ciències La Salut da Universitat de Barcelona, p. 416.
- Sanibal, E. A., Rodas, M. A., & Della Torre, J. (2004). Avaliação da qualidade sensorial de batata frita, óleo de soja e gordura parcialmente hidrogenada de soja em tempos de fritura variáveis. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, pp. 80-86.
- Sanibal, E., & Mancini-Filho, J. (2002). Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Food Ingred. South Am*, 18, pp. 64-71.

- Santos, M. (2009). *A influência da utilização de gás inerte na estabilidade oxidativa dos azeites virgens nos depósitos de armazenamento*. Tese de Mestrado em Engenharia Alimentar- Tecnologia dos Produtos Vegetais. Instituto Superior de Agronomia- Universidade Técnica de Lisboa, p. 57.
- Seppanen, C., & Saari Csallany, A. (2002). Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehydes, in soybean oil at frying temperature. *Journal of the American Oil Chemists 'Society*, pp. 1033-1038.
- Silva, L. M. (2008). *Determinação da estabilidade de óleos e de compostos com actividade anti-aterosclerótica do azeite durante o processamento de alimentos*. Tese de mestrado da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, p. 145.
- Silva, M. R., Cerqueira, F. M., & Da Silva, P. (2003). Batatas fritas tipo palito e palha: absorção de gordura e aceitabilidade. *Nutr. = J. Brazilian Soc. Food Nutr., São Paulo, SP. v.26*, pp. 51-62.
- Singh, R. P. (2008). Food Frying. *Food Engineering, III*, p. 14.
- Stevenson, S., Vaisey-Genser, M., & Eskin, N. (s.d.). Quality control in the use of deep frying fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, pp. 1102-1108.
- Sunflower Crude and Refined Oils*. (2015). Obtido de EastAgri: [http://www.eastagri.org/sector\\_detail.asp?id=9](http://www.eastagri.org/sector_detail.asp?id=9), acedido a 3 de Outubro de 2015
- Sunflwernsa. (2015). *Sunflower Oil Fatty Acid Profile*. Obtido de [http://www.sunflwernsa.com/uploads/resources/34/sunflower-oil-fact-sheet\\_062510.pdf](http://www.sunflwernsa.com/uploads/resources/34/sunflower-oil-fact-sheet_062510.pdf), acedido a 3 de Outubro de 2015
- Szydlowska-Czerniak, A., Tulodziecka, A., & Szlyk, E. (2012). Determination of Antioxidant Capacity of Unprocessed. *Food Anal. Methods*, pp. 807–813.
- Takeoka, G. R., Full, G. H., & Dao, L. T. (1997). Effect of Heating on the Characteristics and Chemical Composition of Selected Frying Oils and Fats. *J. Agric. Food Chem.*, pp. 3244–3249.
- The mediterranean diet: what is it really?* (2011). Obtido de Fondazione Paolo di Tarso: <http://www.ladietamediterranea.eu/2011/11/the-mediterranean-diet-what-is-it-really/>, acedido a 7 de Outubro de 2015
- Tous, J., & Romero, A. (1994). Cultivar and location effects on olive oil quality in Catalonia. *Acta Hort.*, pp. 323-326.
- Varela, G. (1989). *La fritura de los alimentos*. Boletim Informativo da Sociedad Española de la Nutrición, 1, pp. 7-9.
- Velhinho, A. P. (2011). *Estudo da degradação oxidativa de azeite virgem, azeite e óleos vegetais*. Relatório de Licenciatura do Instituto Superior de Beja - Escola Superior Agrária de Beja, p. 36.
- Vitrac, O., Trystram, G., & Raoult-Wack, A.-L. (2000). Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 529-538.
- Vorria E, Giannou V, Tzia C. (2004) Hazard analysis and critical control point of frying - safety assurance of fried foods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (106): 759-765.

Wang, C. C., Chu, C. Y., & Chu, K. O. (2004). *Trolox-Equivalent Antioxidant Capacity Assay Versus Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay in Plasma*. *Clinical Chemistry*, 50, pp. 952-954. Obtido de Clinical Chemistry.

Ziaifar, A.-M. (2008). *Oil absorption during deep-fat frying: mechanisms and important factors*. *Engineering Sciences*. Obtido de AgroParisTech: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003693>, em 9 de Setembro de 2015